

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté de génie
Département de génie électrique et de génie informatique

Développement et caractérisation d'un
procédé de photo-placage auto-alimenté pour
la fabrication de cellules solaires CPV
III-V/Ge

Mémoire de maîtrise
Spécialité : génie électrique

Clément LAUCHER

Sherbrooke (Québec) Canada

Août 2019

MEMBRES DU JURY

Vincent AIMEZ

Directeur

Abdelatif JAOUAD

Codirecteur

Maxime DARNON

Évaluateur

Abderraouf BOUCHERIF

Évaluateur

RÉSUMÉ

Il existe plusieurs techniques d'exploitation de l'énergie solaire. Les cellules photovoltaïques multijonctions présentent un intérêt majeur principalement grâce à leur efficacité de conversion élevée comparée aux cellules solaires en silicium. Ces dispositifs ont une fabrication qui reste néanmoins coûteuse ce qui les rend difficilement compétitifs par rapport aux cellules en silicium qui dominent actuellement le marché du photovoltaïque. Utiliser ce type de cellules sous une lumière concentrée (concentrated photovoltaics : CPV) représente une alternative prometteuse. La réduction du coût de fabrication des cellules solaires multijonctions reste un enjeu capital pour baisser le coût de cette technologie. L'utilisation de ce type de cellules sous une lumière concentrée impose des spécificités de fabrication particulières notamment au niveau des contacts de la face avant. Ces derniers doivent être épais (environ 5 μm) afin de réduire les pertes résistives. C'est pourquoi le dépôt de ces contacts reste une étape onéreuse. On propose donc d'utiliser une technique qui permet de réduire largement le coût de fabrication des contacts épais, par rapport aux techniques habituelles comme l'évaporation et l'électroplacage. Cette technique est le light-induced plating (LIP ou photo-placage) qui est une méthode de dépôt proche de l'électroplacage utilisant une cellule solaire comme source de courant. Le LIP a été utilisé sans aucune source d'énergie extérieure, permettant d'avoir un procédé simple d'utilisation. De plus, la mise en œuvre de cette méthode a permis de développer un nouveau moyen de dépôt de la couche de contact ohmique, sur cellule solaire. Ceci évite le dépôt d'une seed layer par PVD, nécessaire dans les procédés d'électroplacage standard. Ces résultats ont permis le dépôt de plusieurs métaux (Ni, Au et Ag) et la fabrication de cellules solaires avec des contacts entièrement déposés par LIP. Dans ce mémoire, la caractérisation électrochimique du LIP ainsi que les procédés de fabrication de cellules solaires multijonctions réalisées à l'aide de cette méthode seront exposés.

Mots-clés : Électrodéposition de métaux, light-induced plating, contact émetteur, contact ohmique, germanium, photovoltaïque concentré, cellules solaires multi-jonctions

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de recherche Vincent Aimez de m'avoir fait confiance pour réaliser ce projet de recherche. Je remercie également Maxime Darnon et Maïté Volatier qui m'ont aidé et soutenu tous les jours afin de réaliser à bien mon projet. J'aimerais adresser un remerciement tout particulier à Abdelatif Jaouad mon codirecteur de recherche, sans qui rien n'aurait été possible. Je le remercie de m'avoir fourni des idées et du soutien durant toute la durée de ma maîtrise.

Je voudrais remercier l'équipe technique qui réalise un travail exceptionnel pour nous permettre de réaliser nos travaux dans les meilleures conditions.

Évidemment je n'oublie pas mes collègues et amis du labo qui m'ont données des idées et m'ont également aidé à penser à autre chose durant des séances de patin folles. Donc merci à Xavier, Adham, Élie, Mathieu, Fanny, Louis, Olivier, Gwenaëlle et tous les autres. Je vous souhaite sincèrement la plus grande réussite dans votre vie future.

Je tiens de même à adresser un remerciement particulier à ma famille qui m'a toujours soutenu dans mes choix malgré la distance et l'éloignement. Leur soutien m'a définitivement permis de m'épanouir dans ce projet.

TABLE DES MATIÈRES

1	Introduction	1
2	État de l'art	3
2.1	Techniques actuelles de dépôt métallique pour les cellules solaires CPV . . .	3
2.2	Électroplacage	5
2.3	Light induced plating (LIP)	7
2.3.1	Description générale	7
2.3.2	Identification des électrodes et leur rôle	8
2.4	Techniques de caractérisation	10
2.4.1	Caractérisation de la solution de placage	10
2.4.2	Caractérisation de la cellule dans la solution de placage	13
2.4.3	Caractérisation du dépôt et de la cellule finale	14
2.5	Problématique et objectifs du projet	16
2.6	Approche de recherche	16
3	Mise en place du montage de LIP et de la caractérisation	19
3.1	Le montage de caractérisation	19
3.2	Fabrication du dispositif test	21
3.3	Tests de validation	22
3.4	Optimisation du montage	24
4	Fabrication de cellules solaires triple-jonctions par SP-LIP	29
4.1	Avant-propos	29
4.2	Self-Powered Light-Induced Plating for III-V/Ge Triple-Junction Solar Cells Metallization	31
4.2.1	Abstract	31
4.2.2	Introduction	31
4.2.3	Self powered LIP characterization	33
4.2.4	Seedless SP-LIP for solar cells fabrication	38
4.2.5	Conclusion	42
4.2.6	Acknowledgements	43
5	Conclusion	45
	LISTE DES RÉFÉRENCES	47

LISTE DES FIGURES

2.1	Schéma représentant la résistance série d'une cellule solaire triple-jonctions	4
2.2	Schéma du light induced plating	7
2.3	Schéma de différentes configurations d'électrodes pour le LIP	9
2.4	Schéma de la configuration prévu pour le LIP	10
2.5	Courbe représentant la voltammétrie cyclique	11
2.6	Montage de mesure de propriétés électriques d'une cellule pendant le LIP .	14
3.1	Schéma du montage électrochimique utilisé pour la caractérisation des cellules solaires pendant le LIP.	20
3.2	Courbe représentant des mesures électrochimiques sans source de tension sur une cellule silicium.	20
3.3	Procédé de fabrication du dispositif de test.	21
3.4	Résultats des premiers tests de caractérisations électrochimiques.	24
3.5	Évaluation du chauffage de la solution durant le LIP.	25
3.6	Calibration de la lampe en soleils pour la réalisation du LIP.	27
4.1	(a) Setup for LIP deposition used by Mette et al. [1]. (b) Setup for self-powered LIP (SP-LIP) deposition, anode is generally Ag, Ni or Pt electrodes depending on the deposited metal.	32
4.2	Electrochemical characterization setup used with the silver solution. I_{LIP} is the current measured between the rear side of the cell and the Ag anode. V_{FS} is the potential of the front side and V_{RS} is the potential of the rear side. The solar cell voltage is defined as $V_{RS}-V_{FS}$	33
4.3	(a) Cyclic voltammetry measurement for a non-cyanide silver solution using a SCE reference electrode. (b) Front side potential measured versus the silver anode at different light intensities between 0 and 0.4 sun.	35
4.4	(a) LIP current density measurements plotted against light intensity using a III-V/Ge solar cell structure. (b) Solar cell voltage ($V_{RS}-V_{FS}$) measurements plotted against light intensity using a III-V/Ge solar cell structure. .	36
4.5	Deposition rate measured at different SP-LIP current densities. The linear fit has been realized using Origin.	36
4.6	SEM top-view pictures of deposited silver layers at (a) 100 nm/min and at (b) 1500 nm/min.	37
4.7	(a) Cross-section SEM picture of a thick Ag front contact deposited by SP-LIP (4 mA/cm^2) on an evaporated seed layer. (b) Top view of the same sample, at the junction between a gridline and the busbar.	38
4.8	Wireless SP-LIP setup with the anode deposited on the solar cell holder to avoid any wires.	38

4.9	(a) I-V curve measured between two TLM pattern separated by 5 μm (b) The resistance plotted against the length between two metallic patterns after a 430 °C annealing. TLM measurements were made in a 50 nm-thick nickel layer.	39
4.10	J-V measurements under 1 sun illumination of solar cells with different emitter contacts deposited only by SP-LIP. The measurement on a solar cell with evaporated contact is set as a reference. The results presented were measured on solar cells without ARC.	40
4.11	(a) Top view SEM picture of a Ni plated line. (b) Top view SEM picture of a Ni/Au plated line. (b) Top view SEM picture of a Ni/Au/Ag plated line.	41
4.12	Performances of the Ni/Au/Ag 5 μm thick solar cell under concentrated light compared to an evaporated cell. (a) Fill factor (FF) as a function of light intensity. (b) Efficiency as a function of the light intensity.	43

CHAPITRE 1

Introduction

Dans le contexte actuel du réchauffement climatique et de l'épuisement de certaines énergies fossiles, les énergies renouvelables sont au centre de la recherche dans le domaine de l'énergétique. En effet, créer suffisamment d'énergie de façon renouvelable pour subvenir à nos besoins actuels tout en assurant un faible coût de production est un problème qui va devoir être résolu dans les prochaines décennies. Dans ce cadre, l'énergie solaire est une source prometteuse, car elle permet d'exploiter plusieurs effets comme l'effet photo-thermique ou encore l'effet photovoltaïque. Ce dernier permet grâce à une architecture constituée de matériaux présentant un effet photovoltaïque (semi-conducteurs, semi-conducteurs organiques, perovskite ...) [2] de transformer l'énergie lumineuse du rayonnement électromagnétique de la lumière en énergie électrique.

Aujourd'hui la plupart des cellules photovoltaïques commerciales sont fabriquées en silicium, ce qui leur confère une efficacité d'environ 20% à 22% [2]. Une alternative à l'utilisation de cellules de ce type peut être la fabrication de cellules multi-jonctions qui présentent l'avantage d'avoir une efficacité bien plus importante avec un coût de fabrication nettement plus élevé. Le principe de ce type de cellules est d'avoir plusieurs jonctions composées de différents matériaux qui vont réagir chacun avec certaines gammes de longueurs d'onde du spectre solaire afin, entre autres, de réduire les pertes par thermalisation. Le domaine d'application majeur de ce type de cellules est l'aérospatial dans lequel il est généralement nécessaire d'avoir des cellules avec une forte efficacité. Dans le but de rendre rentable ce genre de dispositif à une application terrestre, des panneaux photovoltaïques avec des dispositifs de concentration de la lumière ont été développés, dans le cadre d'une technologie appelée *concentrated photovoltaics* (CPV). Ceci permet d'augmenter l'efficacité de la cellule avec une zone d'exposition assez faible, ce qui réduit le *levelized cost of electricity* (LCOE) qui correspond aux coûts de production d'une énergie électrique divisée par la quantité de d'énergie électrique produite. Toutefois, l'utilisation de cellules multi-jonctions (*Multi-junction solar cell* abrégé MJSC) reste plus coûteuse que l'utilisation de cellules en silicium.

Le projet de maîtrise présenté se propose de fabriquer des cellules solaire triple-jonctions (trois jonctions) à partir de matériaux III-V sur un substrat de germanium (III-V/Ge). Plus particulièrement, mon projet de maîtrise consiste à développer et caractériser une technique de dépôts par photo-placage pour le dépôt des contacts métalliques en face

avant, sur des cellules solaires triple-jonctions appliqué au domaine du CPV.

Une étape clé du procédé de fabrication des cellules CPV est le dépôt des métallisations de la face avant, qui vont collecter les électrons émis par effet photovoltaïque. Dans le domaine de la fabrication de cellules CPV les contacts en face avant sont épais (environ $5\ \mu\text{m}$) car il est nécessaire d'avoir des contacts avec la résistance série la plus faible. En général, les techniques de dépôts utilisés sont l'évaporation par faisceau d'électron ou l'électroplacage, car celles-ci permettent d'avoir un dépôt épais de qualité, les autres techniques comme le *screen-printing* utilisées pour la fabrication de cellules photovoltaïque (PV) en silicium n'étant pas adaptées. L'électroplacage présente comme avantages de réaliser des dépôts avec un coûts plus faible que l'évaporation et d'être potentiellement plus facilement industrialisable.

Le photo-placage (également nommé *light-induced plating* ou LIP) est une technique de dépôt proche de l'électroplacage, qui consiste à illuminer une cellule solaire pour créer un photo-courant, nécessaire à activer une réaction chimique d'oxydoréduction, qui va permettre de déposer une espèce métallique à la surface d'une des électrodes. Cette méthode de dépôt a déjà été utilisée dans la fabrication de cellules PV en silicium. Généralement, les recherches effectuées sur le LIP combinent l'énergie électrique fournie par la cellule solaire ainsi qu'une source auxiliaire. La particularité du photo-plaquage qui va être abordé dans ce projet est la réalisation d'un plaquage sans source extérieure d'énergie électrique. Ceci permet d'ouvrir des nouvelles possibilités pour la fabrication des contacts émetteurs de cellules.

En effet, dans des travaux précédents, la possibilité de déposer les contacts épais des cellules CPV avec un dépôt sans fil [3] a été évaluée. Ces travaux ont prouvé la faisabilité du procédé pour le dépôt de contact métallique épais, cependant le contrôle sur l'épaisseur de dépôt était plutôt faible. Ceci étant consécutif à une mauvaise compréhension du procédé de dépôt. De plus, il subsiste une étape de dépôt de contact ohmique effectué par PVD, qui n'est pas idéal pour la réduction des coûts de productions. Ainsi, en améliorant la compréhension du procédé, il a été possible de déposer tous les contacts émetteurs uniquement par LIP y compris la couche de contact ohmique.

Ainsi dans ce mémoire les travaux réalisés sur le LIP seront exposés. Dans un premier temps, l'état de l'art sur la fabrication et la caractérisation du procédé de LIP sera présenté. Dans un second temps, l'optimisation du procédé sera décrite. Enfin, les résultats de caractérisation et les performances des cellules fabriquées par LIP seront présentées.

CHAPITRE 2

État de l'art

Dans la littérature le LIP a déjà fait preuve d'un intérêt conséquent pour la métallisation en face avant des cellules PV. Ainsi dans cette section, les techniques de dépôt et les particularités de fabrication des contacts en face avant pour des cellules triple-jonctions seront premièrement exposées. Dans un second temps, les principes de bases de l'électroplacage et l'état des recherches sur le LIP seront abordés. Puis, étant donné que la caractérisation des systèmes électrochimiques fait partie intégrante du projet, les différentes méthodes déjà investiguées dans la littérature seront également présentées.

2.1 Techniques actuelles de dépôt métallique pour les cellules solaires CPV

Dans le domaine de la microfabrication un large panel de techniques de dépôt existe pour réaliser des dépôts métalliques, comme les techniques de *physical vapour deposition* (PVD) (évaporation, pulvérisation) ou encore les techniques de *chemical vapour deposition* (CVD) [4]. Il est donc primordial de choisir une technique de dépôt adaptée au besoin de fabrication des cellules solaires triple-jonctions appliquées au domaine CPV.

Les contacts en face avant des cellules solaires récoltent les électrons émis par la cellule solaire, leur fabrication est donc une étape importante du procédé global de fabrication d'une cellule solaire.

Dans le cas particulier des cellules solaires multi-jonctions pour le CPV, de fortes densités de courant parcourent les contacts. Il est ainsi important de minimiser l'énergie perdue par effet Joule. Or, la puissance dissipée par l'effet Joule P dépend de la résistance série R_S de la cellule et du courant i , selon la relation 2.1 ci-après [5].

$$P = R_S i^2 \quad (2.1)$$

Il est souhaité de générer le plus de courant possible avec une cellule solaire et donc de minimiser les pertes résistives induites par la résistance série de la cellule. La résistance série d'une cellule solaire est l'assemblage des différentes résistances du système, comme par exemple la résistance provenant de la métallisation, de la couche fenêtre ou encore de la couche de contact visible sur la figure 2.1.

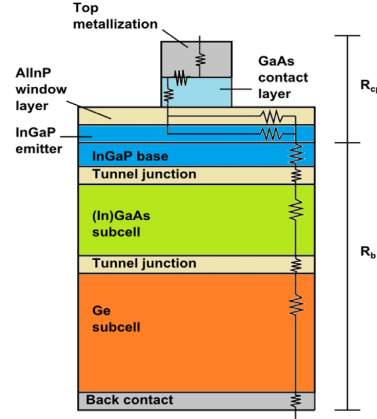


Figure 2.1 Schéma représentant la résistance série d'une cellule solaire triple-jonctions [6]

La résistance provenant de la métallisation est la résistance créée par la ligne métallique formant l'électrode. Minimiser cette résistance revient à baisser la résistance série (voir figure 2.1). La résistance globale de la ligne métallique (la résistance provenant de la métallisation face avant) est définie selon la relation suivante [7] :

$$R = \rho * \frac{L}{A} \quad (2.2)$$

- ρ est la résistivité du matériau en $\Omega.m^{-1}$.
- L est la longueur de la ligne conductrice en m.
- A est la section droite de la ligne en m^2 .

L'équation 2.2 montre que la résistance dépend de la résistivité, la longueur de la ligne des contacts et la section droite de cette ligne. La résistivité est une propriété intrinsèque d'un matériau ce qui signifie qu'il faut choisir un matériau adapté avec une faible résistivité. Dans le domaine du CPV l'argent et l'or sont les principaux matériaux utilisés [5, 8]. La longueur des lignes est directement liée à la taille de la cellule. De nos jours, les cellules destinées au photovoltaïque concentré sont généralement d'une taille standard de $5*5 \text{ mm}^2$ ou inférieure [9]. Cependant des travaux sont en cours sur des cellules solaires triple-jonctions submillimétriques pour limiter les pertes résistives [10].

Le dernier paramètre de l'équation 2.2 qu'il est possible d'optimiser pour minimiser la résistance des contacts est la section droite A de la ligne. Il faut que ce paramètre soit le plus grand possible afin d'avoir la résistance minimale. Ceci peut être réalisé de deux manières, soit en maximisant la largeur de la ligne, soit en augmentant la hauteur du contact. Étant donné que les lignes des contacts en face avant masque la zone active des cellules, il n'est pas souhaité d'augmenter leur largeur. La seule solution viable est alors

d'augmenter la hauteur des contacts. C'est pourquoi les cellules triple-jonctions appliquées au CPV ont une métallisation en face avant épaisse (environ $5\mu\text{m}$) [5, 8]. Actuellement les contacts sont généralement déposés par évaporation [9] ou par électroplacage [8]. Un dépôt par LIP serait adapté pour des dépôts métalliques épais, relativement peu cher et rapide. C'est pourquoi le LIP semble être une approche intéressante pour réaliser des dépôts métalliques sur des cellules solaires triple-jonctions appliquées au CPV.

2.2 Électroplacage

Le LIP est un dérivé de l'électroplacage, qui est une méthode de dépôt métallique connue et largement utilisée dans l'industrie en général [11]. L'électroplacage étant un processus connu, le principe général est décrit en détail dans la littérature [11, 12, 13, 4, 14]. Celui-ci consiste à électrolyser une solution contenant des ions métalliques à l'aide d'une source d'énergie électrique. L'électrolyse va entraîner une réaction d'oxydoréduction aux deux électrodes auxquelles la source est connectée. En général, deux électrodes sont nécessaires pour réaliser l'électroplacage une électrode de travail et une contre-électrode [13].

Généralement, l'électrode de travail est le matériau sur lequel le dépôt va se réaliser, elle est la plupart du temps la cathode du système (connectée au pôle négatif de la source). À la surface de cette électrode, une réaction de réduction se déroule, c'est-à-dire que le système initial gagne un ou plusieurs électrons selon l'équation bilan suivante [12] :



- M désigne l'élément métallique présent dans la solution.
- (aq) et (s) représente l'état physique des espèces en présence respectivement en solution et solide.
- n représente la charge du cation.

Selon l'équation 2.3 un apport d'électrons est nécessaire pour la réaction, celui-ci est assuré par la source du montage. Par conséquent, la zone à plaquer est nécessairement conductrice, pour assurer l'apport d'électrons et donc entretenir la réaction. Dans le cas des substrats semi-conducteurs, il est essentiel de déposer une couche conductrice sur la zone à plaquer du substrat appelée couche d'accroche (ou *seed layer*), afin d'assurer le bon fonctionnement du placage et l'adhésion du dépôt.

La contre-électrode est l'anode du système (connectée au pôle positif de la source). Les contre-électrodes sont en général dissociées en 2 catégories : les électrodes solubles et les électrodes insolubles. Chacune des catégories définit le type de réaction d'oxydation qui va être observé à la surface de l'électrode [14].

Les contre-électrodes dites solubles sont communément composées de l'élément métallique actif présent dans la solution de placage. Par exemple, si l'on souhaite déposer du cuivre, la solution de plaquage contiendra du cuivre (II) (Cu^{2+}) donc la contre-électrode soluble associée serait une électrode métallique de cuivre. La réaction d'oxydation associée est l'équilibre inverse de celui qui prend lieu à la cathode, qui est modélisée par l'équation 2.4 bilan suivante [14] :



Cette réaction assure l'électroneutralité du système et permet également de compenser la perte en ions métalliques de la solution, ceci permet d'avoir une concentration constante de la solution de placage.

Les contre-électrodes dites insolubles sont en général composées d'éléments stables qui ne sont pas susceptibles de réagir avec la solution. Ils assurent uniquement la circulation des électrons. Une réaction d'oxydation se déroule tout de même à la surface de l'électrode dans le but d'assurer la neutralité de la solution, mais cette réaction n'implique pas le ou les éléments composant l'électrode. Cette réaction implique généralement des cations de l'électrolyte. Par exemple, si un électrolyte est une solution aqueuse la molécule d'eau sera potentiellement disponible pour se dissocier, selon l'équation bilan suivante [14] :



La réaction décrite à l'aide de l'équation 2.5 se déroule à la surface de l'électrode, car elle seule est capable de faire circuler les électrons et assurer la neutralité du milieu. Cette réaction est assez facile à reconnaître, car le dioxygène émis crée des bulles autour de l'électrode.

Ceci est uniquement un exemple et il existe une grande quantité de réactions qui peuvent prendre lieu à la surface d'une contre-électrode insoluble, dépendant de la tension (ou du courant) imposée ou encore de la nature de l'électrolyte. Ce type d'électrode présente l'avantage de ne pas s'user au cours du temps contrairement aux électrodes solubles. Néanmoins, la perte de quantité de matière en ions métalliques induite par le placage n'est pas compensée comme dans le cas des électrodes solubles. C'est pourquoi, après une utilisation prolongée d'une solution de plaquage avec une telle contre-électrode, la concentration de la solution va diminuer.

2.3 Light induced plating (LIP)

2.3.1 Description générale

Le procédé du LIP est déjà connu depuis les années 1970 et a notamment été décrit dans un brevet [15]. La technologie est connue depuis plusieurs années et les procédés utilisés aujourd'hui sont semblables à ceux décrits dans le brevet [16]. Le LIP est une méthode de dépôt métallique uniquement valable pour des matériaux produisant un effet photovoltaïque. Ce dernier est l'interaction entre un rayonnement lumineux électromagnétique et un matériau semi-conducteur. Dans le cas où les photons sont suffisamment énergétiques (énergie supérieure à l'énergie de bande interdite du semi-conducteur) un ou plusieurs électrons seront promu de la bande de valence vers la bande de conduction, ce qui crée une paire électron-trou [17]. Un tel effet combiné à un dispositif de récupération des porteurs de charges permet d'obtenir une source d'énergie électrique.

Ainsi le LIP est uniquement réalisable avec ce type de matériaux, car il nécessite une source de courant ou de tension. En effet, le LIP est une technique de dépôt métallique basée sur l'électroplacage décrit précédemment. La différence notable entre les deux techniques de dépôt est que la source d'énergie électrique n'est pas la même. Dans le cas de l'électroplacage, l'énergie électrique nécessaire à la réaction est fournie par une source extérieure de tension ou de courant [13]. Le LIP utilise la cellule solaire comme une source électrique supplémentaire. Pour cela, le LIP est réalisé classiquement sous illumination suivant la figure 2.2.

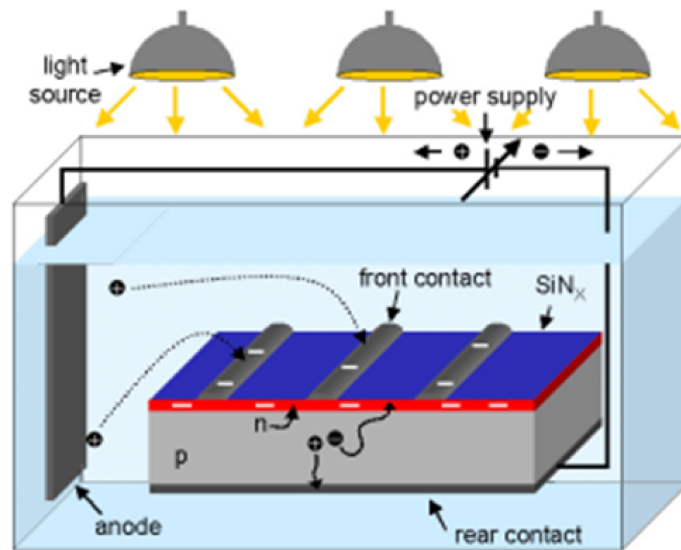


Figure 2.2 Schéma d'un montage standard du LIP [1]

Le montage proposé par Mette et al. [1] (figure 2.2) est retrouvé dans plusieurs publications [18, 19] et décrit efficacement les différents éléments présents dans un montage classique. La figure 2.2 montre ainsi les différents composants du montage du LIP :

- L'anode qui est une contre-électrode (soluble ou non) classique également utilisée en électroplacage.
- La cathode ou l'électrode de travail sont la couche métallique présente en face avant dans le but de définir les contacts.
- La source d'énergie électrique extérieure connectée à la face arrière de la cellule solaire.
- La source lumineuse nécessaire au fonctionnement du LIP.

Ce montage est très proche d'un montage classique d'électroplacage avec simplement l'ajout d'une source lumineuse, nécessaire à l'exploitation de l'effet photovoltaïque. Le LIP se démarque d'un électroplacage classique principalement par la facilité de la connexion de l'électrode de travail directement sur la cellule. En effet, dans un électroplacage classique, la face avant doit être connectée à l'anode. Dans le cas du LIP, la face arrière doit être connectée à l'anode. Ceci permet de faciliter le processus de fabrication, car la face arrière d'une cellule est en général déjà métallisée sur toute sa surface, ce qui n'est pas le cas de la face avant.

2.3.2 Identification des électrodes et leur rôle

Une difficulté du LIP réside dans l'identification des électrodes. En effet, la compréhension générale des multiples électrodes présentes dans le LIP n'est pas triviale et fait l'objet d'articles aidant à la compréhension du montage général [20, 19]. Dans un processus d'électroplacage classique il existe deux électrodes, une électrode de travail, généralement la cathode et une contre-électrode, généralement l'anode. Le LIP selon la figure 2.2 est un montage avec la présence de trois électrodes : l'électrode auxiliaire (appelée anode), le contact émetteur en face avant et le contact de base en face arrière de la cellule [19]. L'électrode de travail est nécessairement les contacts en face avant de la cellule solaire, car c'est la zone de dépôt. Cependant, la contre-électrode n'est pas clairement définie et peut-être la face arrière ou l'électrode auxiliaire suivant le régime de travail [20]. L'évaluation du rôle et de la contribution de chaque électrode suivant différentes configurations a été évaluée via le montage suivant [19].

La figure 2.3 illustre différentes configurations d'électrodes pour observer les changements induits par les différentes configurations.

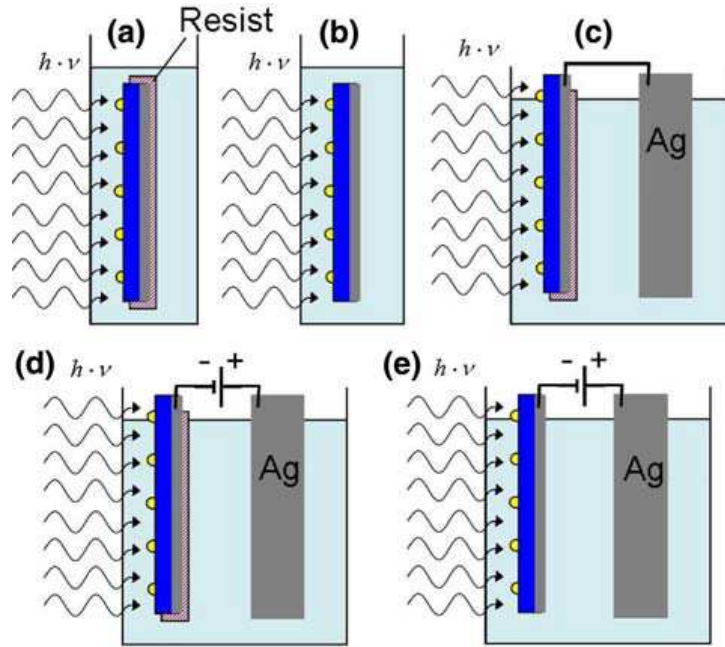


Figure 2.3 Schéma de différentes configurations d'électrodes pour le LIP [19]

- La configuration (a) ne donne pas de dépôt, car il n'y a simplement qu'une seule électrode (contacts avants) dans le système, la face arrière étant couverte par une résine non conductrice.
- La configuration (b) donne un dépôt de métal en face avant et la face arrière de la cellule est dissoute. Dans ce cas, la face arrière joue le rôle de contre-électrode soluble.
- Les configurations (c) et (d) donnent un dépôt en face avant et c'est l'électrode auxiliaire qui est dissoute dans les deux cas. Dans ce cas, l'électrode auxiliaire joue le rôle de contre-électrode soluble.
- La configuration (e) donne un dépôt de métal en face avant et l'électrode dissoute dépend de la tension imposée. Dans ce cas, l'électrode auxiliaire ou la face arrière jouent le rôle de contre-électrode soluble dépendant du régime de tension.

Cette étude montre clairement une dépendance entre les configurations des électrodes et l'optimisation du procédé de dépôt. Il est extrêmement important de bien choisir les matériaux composant le milieu et la configuration du montage pour ne pas avoir de réactions parasites pouvant endommager la cellule. Appliqué au projet de photo-placage sans apport d'énergie électrique extérieure, il va être nécessaire de protéger la face arrière de la cellule solaire triple-jonction. En effet, si la face arrière joue le rôle d'électrode elle risque d'être endommagée en étant dissoute. La protection prévue est de coller la cellule sur un substrat

de silicium avec de la laque d'argent et de métalliser l'autre face du silicium avec un métal qui jouera le rôle de contre-électrode (figure 2.4).

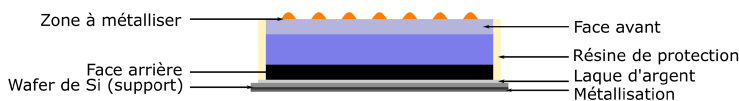


Figure 2.4 Schéma de la configuration de la cellule prévu pour le LIP

2.4 Techniques de caractérisation

Si le procédé d'électroplacage est bien compris et connu, ce n'est pas forcément le cas pour le LIP [19]. Des recherches ont donc été effectuées notamment sur la caractérisation des propriétés de la cellule dans la solution de placage [19, 18, 20]. Au-delà des propriétés de la cellule, il est également important de caractériser les propriétés de la solution de placage comme la tension de travail ou encore la concentration de la solution.

2.4.1 Caractérisation de la solution de placage

La voltammétrie cyclique

Le travail de caractérisation électrochimique commence généralement par identifier le régime de tension ou le métal va se déposer. Ceci peut être caractérisé par voltammétrie cyclique qui est un processus électrochimique décrit et utilisé dans la littérature [21]. Cette technique consiste à imposer de façon cyclique une tension croissante puis décroissante (ou inversement) (figure 2.5(a)) entre les deux électrodes et de mesurer le courant résultant. Ceci nécessite l'emploi d'une électrode de référence (calomel, Ag/AgCl, HgSO₄) pour mesurer la différence de potentiel imposée entre les deux autres électrodes. Le courant résultant est mesuré à l'électrode travail. La mesure donne un voltammogramme qui est une courbe représentant le courant mesuré en fonction de la tension par rapport à l'électrode de travail (figure 2.5(b)).

Un voltammogramme donne principalement des informations sur la tension de réduction (E_{pc}) sont courant cathodique associé (i_{pc}), même chose pour la réaction d'oxydation (E_{pa}) et le courant anodique associé (i_{pa}). La tension de réduction ou d'oxydation correspond à la tension qu'il est nécessaire d'appliquer pour avoir la réaction souhaitée. Cette technique donne donc des renseignements essentiels au bon fonctionnement d'un procédé de placage. Il faut, tout de même, faire attention aux conventions de mesure en effet selon les pays ou les périodiques le sens des axes de courant peut changer [13]. Par exemple, la figure montre un courant cathodique positif et un courant anodique négatif, ce qui n'est pas souvent le

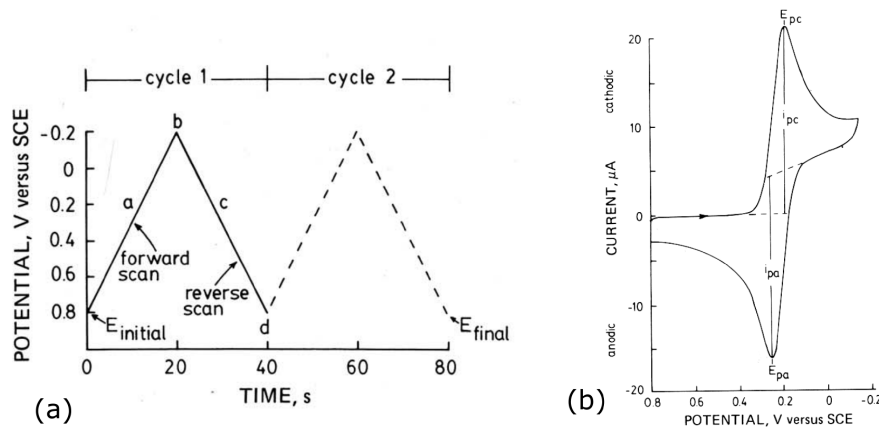


Figure 2.5 (a) Courbe représentant le balayage en tension au cours du temps réalisé pendant une mesure. (b) Voltammogramme théorique d'une réaction électrochimique pour le couple $Fe^{III}(CN)_6^{3-} / Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ [21].

cas dans les publications récentes [18, 22, 19]. De même pour l'axe des potentiels qui est décroissant sur la figure 2.5.

Une description plus quantitative des réactions aux électrodes est obtenue en considérant l'équation de Nernst 2.6 [13]. Celle-ci exprime le potentiel E à une électrode en fonction de constantes thermodynamiques et des concentrations de l'oxydant et du réducteur en présence.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{red}}{a_{ox}}\right) \quad (2.6)$$

- E^0 est le potentiel standard du couple oxydant réducteur concerné. Cette valeur est une constante thermodynamique tabulée [13].
- R est la constante des gaz parfaits.
- n est le nombre d'électrons échangés durant la réaction.
- F est la constante de Faraday.
- a_{red} et a_{ox} sont respectivement l'activité du réducteur et de l'oxydant.

L'activité d'une espèce chimique en solution est définie comme étant le rapport de la concentration sur une concentration standard de 1 mol.L^{-1} . De plus il est défini que l'activité d'un solide pur est de 1. Ainsi, si l'équation de réaction 2.3 est considérée, la relation précédente devient :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln[M^{n+}] \quad (2.7)$$

M^{n+} est la concentration molaire de l'espèce M^{n+} en mol.L^{-1} .

Cette équation est notamment utilisée dans la littérature pour déterminer l'influence de l'introduction d'agent complexant dans une solution électrolytique sur le potentiel d'oxy-

dation ou de réduction [18].

L'évaluation des potentiels de réduction et d'oxydation permettent non seulement d'accéder à la tension de travail, mais également le nombre d'électrons échangés durant la réaction via l'équation suivante :

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \simeq \frac{0.059}{n} \quad (2.8)$$

Ceci permet de vérifier c'est bien la réaction prévue qui est observée.

Les courants de pics (i_{pc}) et (i_{pa}) sont également quantifiable via la relation de Randles-Sevcik [21].

$$i_p = (2.69 * 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C \nu^{1/2} \quad (2.9)$$

- i_p est le courant de pic en A.
- n est le nombre d'électrons échangés durant la réaction.
- A est la surface de l'électrode en cm^2 .
- C est la concentration en mol.cm^{-3} .
- D est le coefficient de diffusion en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$.

Les équations précédentes sont uniquement valables dans le cas d'une réaction réversible. La réversibilité est généralement visible par une égalité des courants anodique et cathodique et un pic d'oxydation proche du pic de réduction (ou inversement). Une réaction réversible se traduit par un échange rapide des électrons entre l'oxydant/réducteur et l'électrode de travail [21]. La voltammétrie cyclique est traitée dans des publications dans le but de caractériser les solutions électrochimiques notamment dans le cas particulier d'un dépôt par LIP [18, 19].

La résistance, la concentration et la mean current density

La voltammétrie cyclique est une caractérisation importante et nécessaire à effectuer pour mener à bien mon projet, cependant il existe d'autres techniques de caractérisation qui ont été diffusées dans la littérature comme la mesure de la résistance de la solution, la mesure de la concentration de la solution ou encore la mesure de la "mean current density".

Selon les travaux de thèse de Mette [20] il est possible de mesurer la résistance de la solution de placage en réalisant une mesure I-V entre deux électrodes métalliques immergées dans la solution. Ceci donne une courbe $I(V)$ grâce à laquelle il est possible de remonter à la résistance en utilisant la loi d'ohm. La tension pour laquelle la résistance est la plus faible est généralement la plus adaptée tant que cette tension reste proche de la tension de travail définie avec la voltammétrie cyclique [20].

La mesure de concentration de la solution de placage dépend de la nature de l'élément

métallique que l'on souhaite doser [23]. Néanmoins, le titrage est une méthode de mesure adaptable à un bon nombre d'éléments chimiques. Il consiste à venir déterminer la concentration d'une espèce chimique en faisant réagir celle-ci avec une solution de concentration connue. Dans le cas particulier de l'élément argent, les fournisseurs de solution de placage donnent des méthodes de dosages [24] et il est également possible de trouver des protocoles dans la littérature principalement par un dosage à l'EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid) [23].

Une mesure du courant de la face avant appelé "Mean current" peut être réalisée par mesure de masse. D'après Bartsch [19] une mesure de courant directement dans le bain pourrait interférer dans le processus de plaquage, c'est pourquoi la méthode par mesure de masse est privilégiée. Celle-ci consiste à mesurer précisément la masse de métal déposé pour déduire le nombre de charges total généré par le système électrochimique [19] grâce à la relation 2.10 appelée loi de Faraday.

$$Q = \frac{mnF}{M} \quad (2.10)$$

- Q est la charge en C.
- m est la masse en g.
- n est le nombre d'électrons échangés durant la réaction.
- F est la constante de Faraday.
- M est la masse molaire g.mol^{-1} .

La relation 2.11 avec le courant est donc immédiate.

$$I = \frac{Q}{t} \quad (2.11)$$

- I est le "Mean current" en A.
- t est le temps en s.

Cette mesure peut donner des informations sur le courant de dépôt et si il est conforme à celui prévu.

2.4.2 Caractérisation de la cellule dans la solution de placage

Un des défis du projet présenté est d'avoir une idée du comportement de la cellule solaire durant le LIP. Ceci a été investigué sous différentes formes par des groupes de recherches [20, 19, 18] pour des cellules en silicium. Ces analyses sont des mesures assez classiques (mesures I-V, mesures de potentiels) qui présentent une mise en œuvre pratique particulière pour les adapter au LIP.

Les deux principales mesures d'une cellule dans la solution de placage durant le LIP sont des mesures I-V et des mesures de potentiels des différentes faces de la cellule solaire. Un montage utilisé pour faire ce type de mesure à été décrit dans une thèse [20], celui-ci permet de mesurer simultanément plusieurs tensions et le courant du LIP. La figure

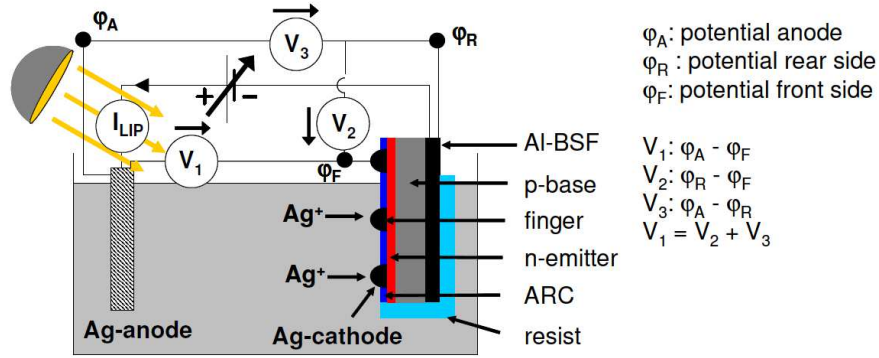


Figure 2.6 Montage de mesure des différents potentiels et de mesure I-V d'une cellule solaire pendant le LIP [20]

2.6 illustre le moyen de mesurer séparément le potentiel de chaque élément d'intérêt du système à savoir la face avant, la face arrière et la cellule seule (qui est le potentiel de la face arrière soustrait à celui de la face avant). La source de tension est nécessaire pour faire le balayage en tension indispensable aux mesures I-V. Les courbes I-V de la cellule vont pouvoir informer sur le comportement de la cellule dans le milieu de placage à différentes intensités d'illumination [19]. Il est montré que le courant de la cellule sature ce qui est attribué à la saturation de la diffusion des ions dans la solution [20].

Les mesures des différents potentiels sont essentielles, car cela rend possible l'étalonnage de la tension et le courant produit par la cellule par rapport à l'intensité lumineuse de la lampe. Ceci permet notamment une analogie avec l'électroplacage et de retrouver des notions plus classiques avec lesquelles il est plus simple de travailler (tension et courant plutôt que puissance lumineuse). Le montage est semblable à celui décrit dans la figure 2.6 sans la source de tension [20]. En effet, ceci permet de mesurer uniquement la tension et le courant généré par la cellule solaire à différentes intensités d'illumination.

2.4.3 Caractérisation du dépôt et de la cellule finale

Caractérisation du dépôt

La caractérisation du dépôt est une étape qui est importante notamment du point de vue de la morphologie, qui joue un rôle important dans la qualité finale de la cellule (voir section 2.1). Une grande majorité des articles étudiés utilise la microscopie électronique à

balayage (MEB) pour observer les caractéristiques du dépôt comme la taille des grains ou la largeur de la ligne formée [19, 18, 25, 26, 27].

Caractérisation de la cellule solaire

Dans le but de comparer les cellules solaires fabriquées par LIP et des cellules solaires standard, il est nécessaire de caractériser les cellules solaires. Les informations sont principalement la tension de circuit ouvert (V_{OC} en V), le courant de court-circuit (I_{sc} en A), le Fill Factor (FF) ou encore la résistance série des contacts en face avant (R_S en $\Omega.cm^{-2}$). Les caractéristiques électriques des cellules solaires (V_{OC}, I_{SC} et FF) sont généralement obtenues par mesure I-V sous une illumination de 1 soleil [26]. La caractérisation de la résistance série est réalisée par mesure 4 pointes en mesurant la résistance des contacts et en normalisant cette mesure avec l'aire des contacts mesurés [28].

Impact de l'utilisation du LIP sur les performances de la cellule

Une partie des travaux de recherches sur le LIP s'est concentrée sur l'étude de l'impact d'un tel dépôt sur les performances de la cellule. La majorité des recherches montrent un gain d'efficacité de la cellule grâce à une amélioration du fill factor (FF) [26, 27]. Cette augmentation de performance est attribuée à une baisse de la résistance série des contacts fabriqués par LIP par rapport à des contacts fabriqués via des méthodes plus standard dans le domaine du photovoltaïque comme le *screen-printing* [26, 1]. Comme la plupart des recherches dans le domaine du LIP ont été réalisées sur des cellules en silicium, il est impossible d'affirmer que le LIP est plus approprié que les méthodes de dépôts actuelles comme l'évaporation. Cependant, il est possible d'imaginer grâce aux résultats obtenus sur cellules silicium que le LIP est une technique de dépôt adaptée pour le domaine du CPV. En effet, le LIP permet d'obtenir des contacts en face avant avec une bonne qualité traduite par un bon FF. De plus, cette technique de fabrication est adaptée au milieu industriel et permet la fabrication de contact métallique avec un dépôt rapide et peu coûteux comparé à l'évaporation.

La plupart des recherches sur le LIP ont été menées sur des cellules solaires en silicium, ainsi, au meilleur de nos connaissances, aucun groupe de recherche n'a présenté des recherches sur un dépôt métallique par LIP pour des cellules triple-jonctions. De plus la possibilité d'avoir un procédé sans source d'énergie électrique extérieur a été abordée dans la littérature [15, 20] mais n'a cependant pas été développée. Étant donné que la plupart des recherches ont été réalisées sur des cellules solaires PV en silicium et sous faible illumination [20, 18], il est probable que la tension générée par la cellule solaire ne soit pas assez forte pour assurer le fonctionnement du LIP, ce qui expliquerait que le procédé sans

source extérieure n'ait pas été développé. L'utilisation de cellules triple-jonctions pourrait permettre d'améliorer ce point. C'est pourquoi ce projet pourrait apporter une nouvelle approche pour les dépôts métalliques sur cellules solaires.

2.5 Problématique et objectifs du projet

L'état de l'art a montré que le LIP est une technique de dépôt déjà utilisée et fonctionnelle pour les cellules solaires en silicium. Cette méthode de dépôt semble ainsi prometteuse pour des dépôts métalliques sur des cellules triple-jonctions appliqués à la technologie CPV. De plus, améliorer le LIP déjà existant, permettre l'optimisation des dépôts ainsi que valider les performances des cellules fabriquées seront au coeur de ce projet dans le but de pouvoir rendre cette technique viable au niveau industriel.

Ainsi la problématique principale de ce projet va être de développer un procédé de photo-placage robuste afin d'avoir une qualité de dépôt suffisamment intéressante pour proposer une alternative aux méthodes de dépôts actuelles. De plus, l'électroplacage étant déjà utilisé dans le milieu industriel, cette technique pourrait être plus facilement intégrée dans une chaîne de production de cellules que d'autres méthodes de dépôts. Mon projet est uniquement penché sur la mise en œuvre d'un dispositif de LIP dans le milieu de la recherche, la mise en œuvre à un niveau industriel n'est qu'une éventuelle perspective d'avenir.

De ceci découle la question de recherche suivante : Comment caractériser le comportement général du photo-placage afin d'optimiser la viabilité du procédé de dépôt ?

L'objectif principal du projet est de développer un procédé de dépôt d'argent (éventuellement d'autres métaux) par photo-plaquage adapté à la fabrication de cellules solaires multi-jonctions. Pour cela, il va falloir caractériser le comportement de la cellule solaire et de la solution de plaquage durant le dépôt afin de pouvoir avoir un contrôle accru et donc optimiser celui-ci.

2.6 Approche de recherche

Comme il a été déjà mentionné dans les sections précédentes, le projet a pour but de développer une nouvelle méthode pour le dépôt de métaux pour les contacts en face avant des cellules solaires appliquées au domaine du CPV. Le projet se base sur des travaux qui ont été réalisés sur des cellules solaires en silicium (voir section 2) qui donnent certains moyens de mises en œuvre et certaines certitudes sur la validité du projet. En effet, la littérature valide que le LIP sans source extérieure d'énergie électrique est réalisable [15]. De plus, une des problématiques de fabrication pour les cellules triple-jonctions appliquées

au CPV est d'avoir des contacts épais (environ $5\ \mu\text{m}$) pour avoir le minimum de perte résistive. Ainsi l'électroplacage et donc le LIP sont capables de déposer des épaisseurs assez importantes en un temps assez faible avec une mise en œuvre simple et rapide qui semble moins contraignante qu'un dépôt par évaporation. De plus, d'après les recherches réalisées le LIP appliquées aux cellules siliciums permettent d'avoir des qualités de cellules semblables voire meilleures qu'avec des techniques de fabrication standard utilisées dans le domaine photovoltaïque (PV). Ainsi, le LIP bien optimisé est capable de réaliser des dépôts de qualités avec une résistance série faible [28].

Des tests de LIP sans source extérieure d'énergie électrique ont déjà été réalisés au 3IT et présentés à la conférence CPV 8 [3]. Cependant, un manque de compréhension des processus mis en jeux et des difficultés à réaliser différentes caractérisations a amené une baisse d'intérêt pour cette approche de dépôts métallique. Aujourd'hui l'apport de la littérature a permis de définir des méthodes de caractérisations fiables pour le LIP qui ont rendues possible une meilleure compréhension du mécanisme de dépôt par LIP, qui aide l'optimisation du procédé.

Pour conclure, le travail de recherche bibliographique a permis la réalisation de la plupart des montages expérimentaux décrits dans les parties suivantes. Ces derniers sont les fondements des résultats que nous avons pu obtenir durant cette maîtrise. Ces résultats montrent qu'il est possible de contrôler efficacement le dépôt en mesurant le courant de LIP. Cela a permis de déposer des contacts épais en face avant de cellule solaire à triple jonction de manière reproductible. Il a également été possible de déposer directement divers métaux (Ag, Ni, Au) directement sur la couche de contact sans seed layer métallique. Ces résultats inédits suggèrent que le LIP pourrait être utilisé pour la fabrication de cellule solaire multi-jonctions à l'échelle industrielle.

Ainsi, dans la suite du document les résultats expérimentaux seront détaillés. Dans un premier temps, le montage de caractérisation nécessaire à la compréhension du LIP ainsi que les premières optimisations du montage seront décrits. Dans un second temps, les résultats finaux seront présentés sous la forme d'un article qui représente la contribution la plus importante de mon mémoire.

CHAPITRE 3

Mise en place du montage de LIP et de la caractérisation

La mise en place du montage a été réalisée à l'aide des informations rassemblées pendant la revue de littérature et les observations expérimentales après avoir mis en place un premier montage. Dans un premier temps, le montage de caractérisation sera décrit, puis la fabrication du dispositif test sera exposée, enfin le montage expérimentale et les optimisations réalisées seront également présentés.

3.1 Le montage de caractérisation

Le LIP est une technique de placage difficile à calibrer, la cellule solaire utilisée comme générateur de courant n'est pas facilement caractérisable dans une solution électrolytique. Ainsi il est difficile de se mettre dans des conditions idéales de placage en n'ayant que peu d'informations sur le courant généré par la cellule en solution, à une intensité lumineuse donnée. C'est pourquoi la mise au point d'un montage de caractérisation électrique de la cellule solaire en solution est nécessaire, dans le but d'avoir des informations sur le comportement de la cellule pendant le LIP.

Le montage de caractérisation final a été défini en accord avec les travaux du Fraunhofer Institute [18, 19] sur le LIP sur des cellules en silicium. La caractérisation mise en place par Mette et al. [20] a permis de réaliser des mesures de courant et de tension sur une cellule silicium en solution (figure 2.6).

Le montage qui a été imaginé pour la mesure de LIP pour des cellules triple-jonctions est très semblable au montage en figure 2.6. En effet, le principe de mesure est le même, le courant est mesuré entre une électrode d'argent et la face arrière de la cellule solaire, et les potentiels de la face arrière et de la face avant sont mesurés. Cependant, une électrode de référence a été ajoutée dans le montage afin d'avoir une meilleure précision sur la mesure des potentiels. La mesure est réalisée sans source de tension pour calibrer le courant et la tension générés par la cellule durant un dépôt par LIP, seul l'intensité lumineuse sera variée durant ce test.

La figure 2 illustre le montage qui a été défini pour la caractérisation électrochimique des cellules pendant le LIP.

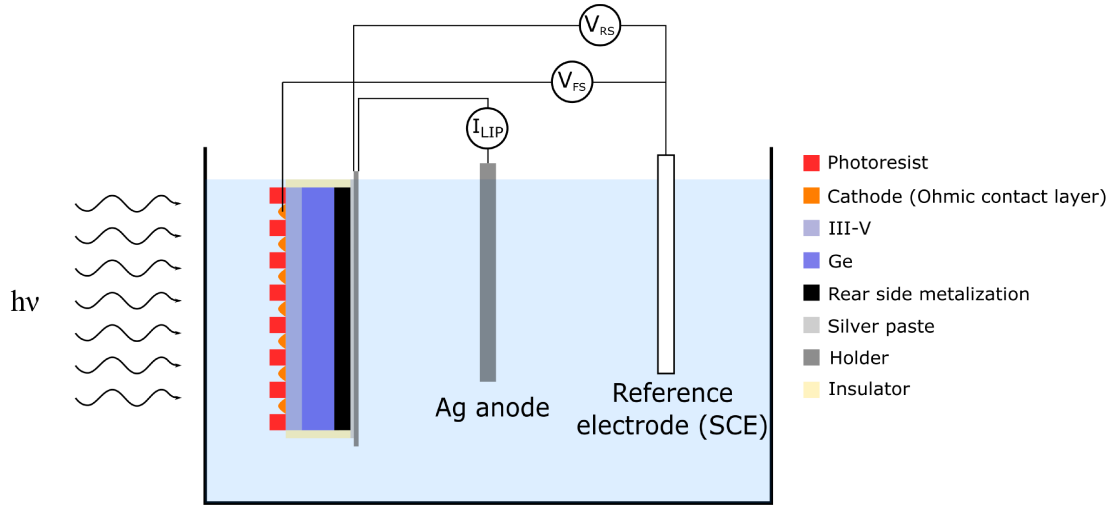


Figure 3.1 Schéma du montage électrochimique utilisé pour la caractérisation des cellules solaires pendant le LIP

La mesure avec le montage visible en figure 3.1 permet de connaître exactement le courant et la tension produite par la cellule à une illumination donnée (voir figure 3.2). Les informations obtenues lors de ce test ont permis d'associer l'intensité d'illumination à la densité de courant du LIP associé. Ce test sera suivi d'une étude de la morphologie du dépôt en fonction du temps de placage, avec une épaisseur déposée constante d'environ $5,5 \mu\text{m}$. Cette étude a permis de trouver le meilleur compromis entre un dépôt rapide et une qualité de matériau suffisante pour avoir une performance de cellule optimale.

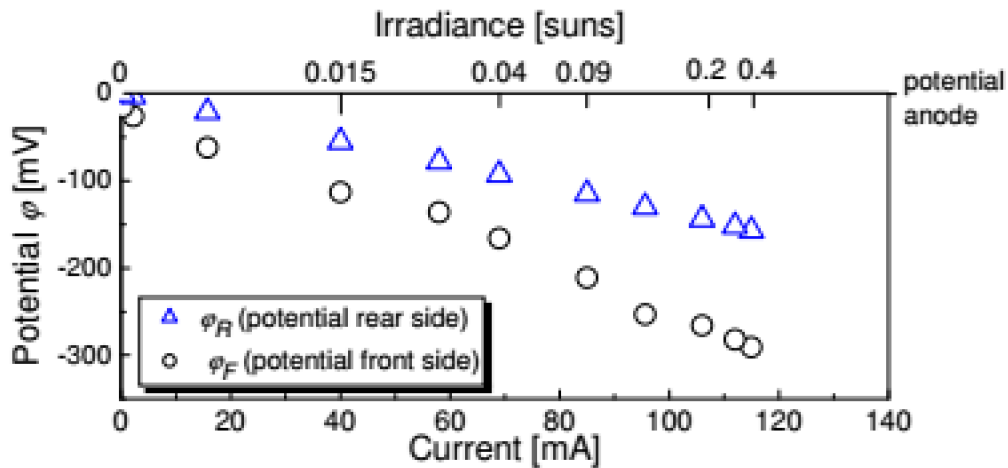


Figure 3.2 Courbe représentant le potentiel en fonction du courant et de l'intensité lumineuse obtenus par une mesure sans source de tension sur une cellule silicium, par rapport au potentiel d'une électrode de calomel.

Néanmoins, un tel montage n'est pas simple à mettre en place et plusieurs problèmes expérimentaux ont dû être résolus. En effet, la connexion de la cellule au montage a été

un problème, la face arrière et la face avant devant nécessairement être connectées sur différents instruments dans le montage. Pour résoudre ce problème, un circuit imprimé (PCB) a été réalisé pour permettre la séparation de la connexion du contact de base et du contact émetteur.

3.2 Fabrication du dispositif test

Le PCB a été utilisé dans le montage dans le but d'assurer un support mécanique pour la cellule solaire tout en permettant la mesure du potentiel de la face avant et de la face arrière de la cellule, correspondant respectivement au contact émetteur et au contact de base. Pour cela, un design avec deux lignes conductrices de cuivres avec des pads de contacts au bout de chacune (voir figure 3.3) a été réalisé. Le contact de base est prévu pour être connecté sur la ligne de droite et le contact émetteur sur la ligne de gauche.

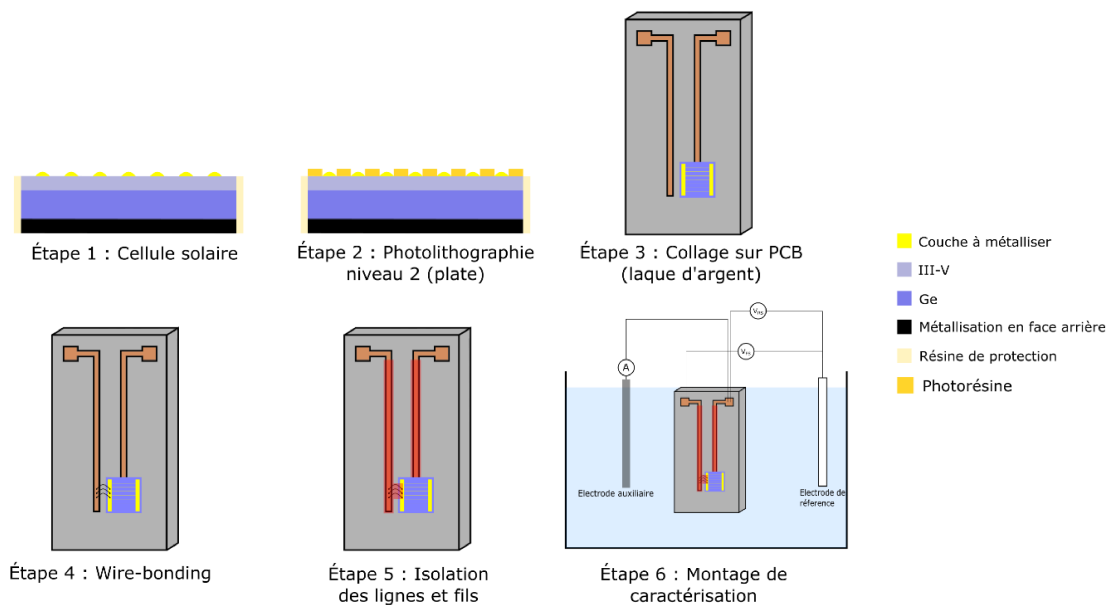


Figure 3.3 Procédé de fabrication du dispositif de test à partir de la cellule solaire et du PCB de mesure.

Le protocole de fabrication illustré en figure 4 comprend les étapes suivantes :

1. Fabrication de la cellule solaire triple-jonctions : En face avant la couche de contact ohmique est déposée (Ni/Ge/Au/Ni/Au). Celle-ci sert de seed layer pour le dépôt d'argent par LIP. La face arrière est métallisée en pleine plaque (Ni/Au).
2. La photolithographie du niveau thick metal (TM) est réalisée sur la face avant de la cellule afin de définir les zones qui vont être plaquées ainsi que la forme des lignes.

3. La face arrière de la cellule est collée sur le PCB avec de la laque d'argent, pour assurer le contact électrique avec la ligne de cuivre et le maintien mécanique de la cellule sur le PCB.
4. La face avant de la cellule est connectée à la seconde ligne de cuivre par wire-bonding de fils d'aluminium. Environ 6 fils sont connectés à une bus bar pour assurer que le contact électrique soit correct.
5. Les fils, les lignes de cuivre et les flancs de la cellule sont isolés avec un vernis isolant afin de plaquer uniquement la cellule solaire. Une faible zone métallique de la cellule est perdue à cause de l'isolation des fils de wire-bonding, cette surface perdue est prise en compte dans le calcul de la densité de courant du LIP.
6. Le dispositif test est prêt à être utilisé dans le montage de caractérisation.

Pour justifier le bon fonctionnement du PCB et de la cellule connectée, les performances électriques de la cellule sont caractérisées par mesure I-V sur la station 1 soleil. Cette caractérisation sert à confirmer que la cellule est fonctionnelle et performante, de plus le J_{sc} mesuré peut être utilisé comme étalon pour l'évaluation de l'intensité lumineuse (en soleil) captée par la cellule sur le montage de caractérisation électrochimique. À chacune des étapes critiques de la fabrication du PCB à savoir l'étape 4 et 5, une mesure I-V avec prise de contact sur les pads du PCB est réalisée. Cette mesure vérifie le bon fonctionnement du PCB. En effet, si la courbe obtenue à l'allure d'une diode et est proche de celle mesurée en obscurité, le contact électrique est bien réalisé et le PCB est fonctionnel.

Certaines étapes de la fabrication peuvent être optimisées, notamment l'isolation des fils et des lignes de cuivres. Celle-ci est grossière, mais fonctionnelle, une solution probable pour l'améliorer serait, tout d'abord, d'utiliser un PCB avec des lignes préisolées. Il serait également possible d'utiliser des fils de wire-bonding isolés (société MicroBonds) pour éviter une perte de surface métallique trop importante sur la cellule.

3.3 Tests de validation

Pour valider le montage de caractérisation défini précédemment des premiers tests électrochimiques ont été réalisés. Pour cela, un montage temporaire a été mis en place composé de trois instruments de mesure (deux instruments de mesure de tensions, un instrument de mesure de courant), le PCB, une lampe halogène 500 W contrôlable, une contre-électrode d'argent, une électrode de référence de calomel saturé (SCE) et un bain de placage d'argent (Technisol Ag 2460) conformément au montage décrit dans la figure 3.1. La source lumineuse halogène a été utilisée, car celle-ci couvre une large gamme de longueurs d'onde ce qui permet d'avoir toutes les jonctions de la cellule solaire actives.

Le montage a été réalisé pour tester des mesures de courant et de potentiel durant le LIP à différentes intensités lumineuses. Pour cela, un contrôleur d'intensité a été utilisé et 6 positions de mesure ont été définies correspondant à 0 %, 20 %, 40 %, 50 %, 70 % et 100 % de l'intensité du contrôleur.

La lampe a ensuite été calibrée à l'aide d'un luxmètre et d'une cellule solaire référence pour obtenir des résultats plus représentatifs. Les résultats sont visibles dans les graphes de la figure 3.4 (a) et (b). Ces premiers tests montrent que le montage est fonctionnel et donnent des résultats attendus. En effet, plus l'intensité lumineuse est importante plus le courant de LIP augmente, de même que le potentiel de la face arrière de la cellule. Le potentiel de la face avant quant à lui diminue ce qui entraîne une augmentation de la tension aux bornes de la cellule solaire. Ce sont des résultats qui sont attendus [20] et les tendances des courbes obtenues sont en accord avec ces résultats.

L'augmentation de la tension de la cellule en fonction de l'intensité d'illumination avec une tendance logarithmique correspond au type de courbe classique d'une cellule solaire (figure 5(b)). La tendance de la courbe de la densité de courant du LIP en fonction de l'intensité lumineuse (figure 5(a)) est clairement linéaire. D'après les travaux réalisés sur le LIP [20] le courant devrait saturer à une certaine intensité lumineuse, qui serait due à la conductivité ionique de la solution et le V_{oc} de la cellule solaire. La cellule triple jonction ayant un V_{oc} bien plus important qu'une cellule de silicium, les points de fonctionnements utilisés restent dans la gamme de tension ou la densité de courant est constante. Ceci explique probablement la tendance linéaire du courant en fonction de l'intensité lumineuse. Ainsi, le courant n'a certainement pas été mesuré à une assez haute intensité pour voir apparaître un plateau de saturation du courant. Ce qui indique également qu'à ces valeurs de fonctionnement la conductivité de la solution n'est pas limitante.

La figure 3.4 permet ainsi de corréler le courant durant le LIP et les tensions de la face avant et la face arrière avec l'intensité lumineuse imposée. Cette mesure a permis de valider le montage et de justifier le fonctionnement de celui-ci sur les cellules solaires triple-jonctions. Ceci a également permis d'identifier une gamme d'intensité à sonder pour les tests suivants à savoir entre 0 et 0,5 soleil. En effet dans cette gamme il a été observé de manière qualitative que les valeurs de taux de dépôt associé variaient dans une gamme intéressante pour l'étude (allant de quelques dizaines de nanomètres par minute au micromètre par minute). Ces premiers tests réalisés ont pu mettre en évidence des tendances déjà observé sur silicium ce qui représente des résultats très prometteurs. En effet, ces premiers résultats indiquent que le montage permettra de contrôler le dépôt par LIP grâce principalement à la mesure de courant du LIP durant le dépôt.

Dans un premier temps, cette série de tests a permis de confirmer que le montage est fonc-

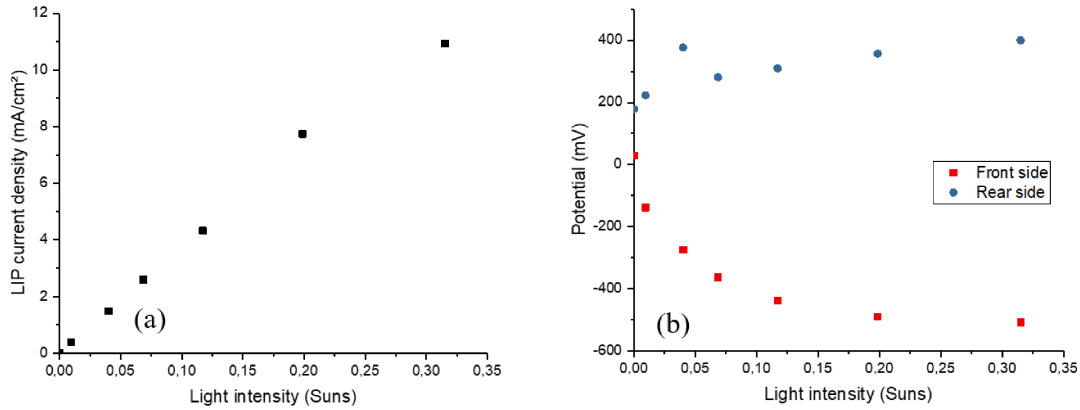


Figure 3.4 Résultats des premiers tests de caractérisations électrochimiques. (a) Courbe représentant la densité de courant du LIP en fonction de l'intensité lumineuse. (b) Courbe représentant les potentiels de la face avant et de la face arrière en fonction de l'intensité lumineuse en soleil. La calibration lumineuse a été réalisé selon la méthode décrite précédemment.

tionnel et identifier les conditions optimales de mesure. Dans un second temps, les premiers tests ont également permis d'identifier les premiers problèmes inhérents au montage.

3.4 Optimisation du montage

Les premiers tests ont pu valider la pertinence de notre montage, qui pourra ainsi nous permettre de déposer le métal par LIP en contrôlant les paramètres essentiels. Cependant, certaines limitations dues au design du montage ont été observées et pourraient compliquer les mesures. Ces problèmes ont été identifiés, et nous présentons ici les solutions apportées pour les éviter au maximum.

Tout d'abord, la lampe halogène chauffe la solution ce qui pose problème pour obtenir des résultats reproductibles, car l'intensité induite est dépendante de la température. De plus, la verrerie qui a été utilisée pour ce test n'était pas optimale, le dispositif n'était pas éclairé avec une lumière normale à la cellule, ceci induit inévitablement des pertes non désirées. L'agitation de la solution apportait également une certaine instabilité à la mesure. Enfin la calibration de l'intensité lumineuse en lux n'était pas adaptée à une cellule solaire multi-jonctions. Tous ces paramètres ont été optimisés afin d'obtenir les meilleurs résultats de caractérisation électrochimique possible.

Dans un premier temps, l'apport de chaleur fourni par la lampe a tenté d'être limité. Pour cela, le chauffage d'un volume d'eau d'environ 400 mL dans un cristalliseur a été évalué. La lampe a été testée à plusieurs fortes intensités (entre 40 000 et 80 000 Lx) avec un liquide

sous agitation pendant 15 min d'exposition. Au maximum une augmentation d'environ 8 °C de la solution a été observée. Pour limiter l'apport de température, un filtre d'aluminium a été préparé, celui-ci est utilisé pour réduire la taille du spot à 4 cm² environ, ce qui reste largement suffisant pour illuminer une cellule solaire de 1 cm² ou moins. La comparaison de l'échauffement de la solution avec et sans filtre est présentée dans la figure 3.6. L'échauffement de la solution est grandement diminué par l'utilisation d'un filtre. Une

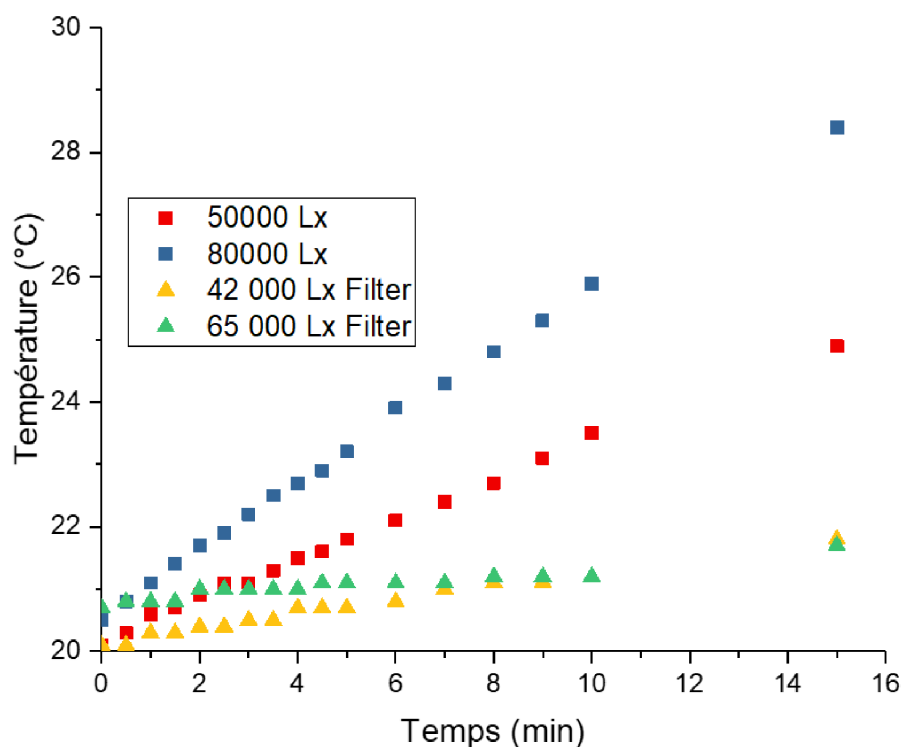


Figure 3.5 Évaluation de l'échauffement d'une solution d'eau en fonction du temps avec et sans filtre d'aluminium.

augmentation entre 1 °C et 2 °C de la température de la solution est observée avec des illuminations semblables aux premiers tests. L'échauffement de la solution pourra encore être réduit en utilisant un bain de placage avec un plus grand volume et une agitation adaptée.

Le bain de placage initial a été remplacé par de la verrerie plus adaptée pour le LIP. En effet, un cristalliseur est peu adapté au LIP à cause de sa forme circulaire qui va modifier la trajectoire du faisceau lumineux incident, ainsi un bain rectangulaire avec des parois transparentes serait plus adapté pour le LIP. Le récipient choisi est un développeur de chromatographie en phase liquide rectangulaire d'un volume d'environ 0,80 L. L'avantage d'utiliser une telle verrerie est de pouvoir illuminer la cellule solaire de façon normale à celle-ci, à travers le verre et la solution, permettant de limiter les pertes optiques. De plus,

le volume de ce bain est deux fois supérieur à celui précédemment utilisé, ce qui réduira probablement l'échauffement de la solution causé par la lampe. Enfin, la forme rectangulaire devrait être plus adaptée pour agiter la solution sans perturber la mesure.

Une optimisation de la mesure d'intensité lumineuse a également été réalisée. Dans un premier temps, l'intensité lumineuse a été calibrée en utilisant un luxmètre. Cependant, le lux n'est pas une unité adaptée pour mesurer l'intensité lumineuse d'une cellule multi-jonction car l'unité en question est standardisée pour quantifier l'intensité de longueurs d'onde visible. Or une cellule multi-jonction capte des photons dans une gamme de longueurs d'onde de 300 nm à 1600 nm environ. Le soleil est une unité de mesure mieux adaptée pour ce type de dispositif et la mesure de l'intensité en soleil est relativement simple. Pour mettre en œuvre ce type de mesure une cellule solaire est utilisée comme un capteur avec une mesure référence à 1 soleil (effectué préalablement). Ainsi, le J_{sc} mesuré par la cellule lors d'une calibration est comparé avec le J_{sc} mesuré à 1 soleil, les deux étant proportionnels il suffit de faire le rapport entre la valeur mesurée pendant la calibration et la valeur à un soleil pour trouver l'intensité lumineuse en soleil. Des tests de calibrations ont été réalisés à l'air et dans l'eau à travers la paroi du bain afin de simuler des conditions réelles de placage dans une solution électrolytique aqueuse.

Les calibrations sont réalisées à l'aide d'une cellule solaire collée sur un PCB de mesure (voir figure 3.3), pour chaque mesure de calibrations une mesure I-V de la cellule est effectuée, cette mesure est répétée pour différentes intensités d'illuminations. La lampe est disposée environ à 6 cm du PCB avec un filtre pour réduire le spot à $2 \times 2 \text{ cm}^2$, avec celui-ci orienté perpendiculairement à la cellule. Les résultats sont montrés dans la figure 3.6.

Les résultats montrent qu'il est possible d'atteindre des valeurs proches d'un soleil d'intensité ce qui est une illumination importante pour le test réalisé. Pour les tests finaux, la lampe sera disposée à environ 10 cm de la cellule afin d'avoir une gamme d'intensité entre 0 et 0,5 soleil. Certaines limitations du montage de mesure ont été mis en évidence et corrigés de la meilleure manière possible, ceci a permis d'améliorer le montage et d'obtenir un contrôle accru de notre procédé.

Pour conclure, la méthode expérimentale de mesure de cellules solaires dans une solution électrolytique a été exposée, validée et optimisée. Le montage sera utilisé pour réaliser des mesures de courants et de tensions afin de définir les conditions optimales pour le LIP de cellules triple-jonctions. En tenant compte des résultats qui vont être donnés par ce montage et les résultats déjà donnés par l'électroplacage des contacts cellules solaires, des contacts épais de bonne qualité devraient pouvoir être réalisés. Ainsi les cellules triples-jonctions fabriquées par LIP seront comparées à des cellules standards en considérant des

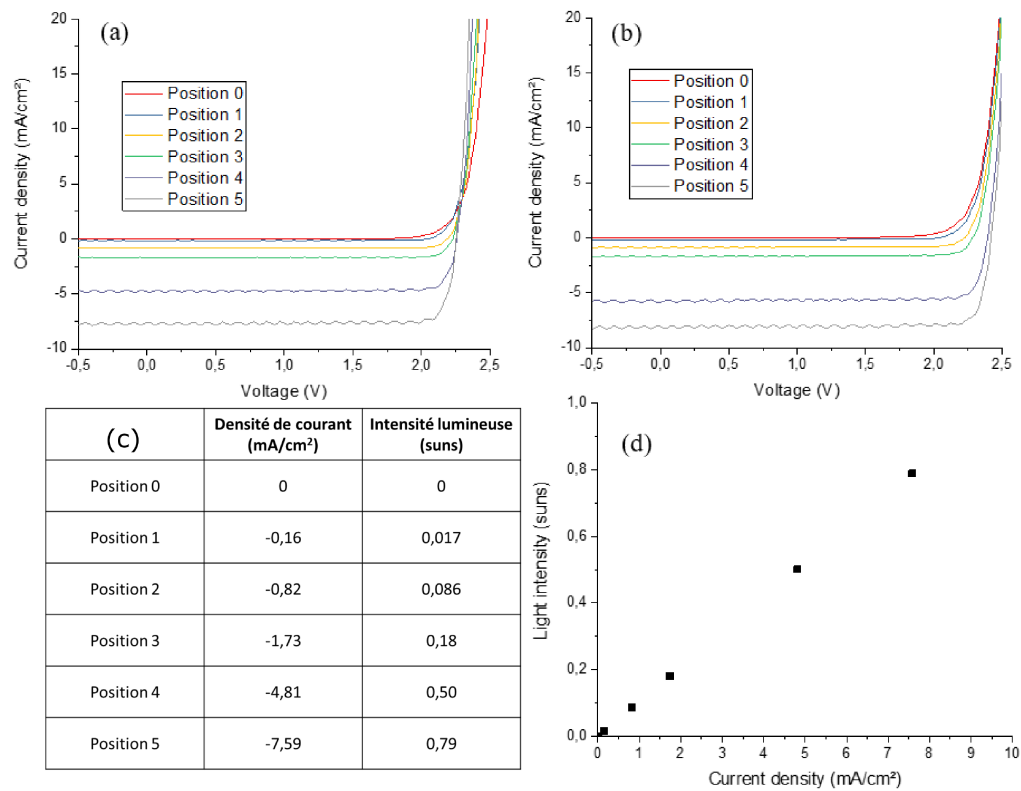


Figure 3.6 Courbe I-V de la cellule solaire de calibration à différente position d'intensités à l'air libre (a) et dans l'eau (b). (c) Valeurs d'équivalence entre la densité de courant mesuré et l'intensité en soleil. (d) La courbe associée à ces résultats.

critères de qualités comme la taille des grains ou encore le fill factor de la cellule après placage.

CHAPITRE 4

Fabrication de cellules solaires triple-jonctions par SP-LIP

4.1 Avant-propos

Les travaux réalisés durant cette maitrise ont fais l’objet d’un article. Celui-ci s’est concentré sur les résultats expérimentaux et plus particulièrement la fabrication de cellules solaires avec des contacts émetteurs épais entièrement déposés par LIP. Les informations principales sont listées ci-dessous :

Auteurs

- Clément Laucher, étudiant, département de génie électrique, faculté de génie, Université de Sherbrooke
- Artur Turala, professionnelle de recherche, département de génie électrique, faculté de génie, Université de Sherbrooke
- Gwenaëlle Hamon, étudiante post-doctoral, département de génie électrique, faculté de génie, Université de Sherbrooke
- Maïté Volatier, professionnelle de recherche, département de génie électrique, faculté de génie, Université de Sherbrooke
- Maxime Darnon, professeur associé, département de génie électrique, faculté de génie, Université de Sherbrooke
- Vincent Aimez, professeur, département de génie électrique, faculté de génie, Université de Sherbrooke
- Abdelatif Jaouad, professeur associé, département de génie électrique, faculté de génie, Université de Sherbrooke

Affiliation

Laboratoire Nanotechnologies et Nanosystèmes, LN2, CNRS, Université de Sherbrooke, 3IT (Institut Interdisciplinaire d’Innovations Technologiques), 3000 Boulevard de l’université, Sherbrooke, QC, Canada

État de l'acceptation

Article soumis

Date de soumission

02 septembre 2019

Revue

Progress in Photovoltaics

Contribution au mémoire

Cet article représente l'aboutissement de mes travaux de recherches réalisés durant ma maîtrise. Il apporte donc une contribution importante au mémoire. En effet, les résultats principaux de la recherche menés sur le LIP sont condensés dans l'article et permettent donc de répondre à la problématique définie au début du mémoire. Ces résultats découlent directement du travail décrit dans les parties précédentes du mémoire, de la recherche bibliographique jusqu'à la définition et l'optimisation du montage expérimental. Dans cet article nous montrons, tout d'abord, la possibilité de faire un dépôt par LIP avec la cellule solaire comme seule source de tension et de courant, que l'on a nommé SP-LIP (Self-powered light induced plating). Grâce à une mesure du courant lors du dépôt et un procédé optimisé (décrit dans les parties précédentes), une bonne reproductibilité de dépôt a pu être obtenue. En prenant en compte ces résultats, des cellules solaires ont été fabriquées avec succès. De plus, nous avons également pu aller plus loin en déposant la couche de contact ohmique par SP-LIP. Des cellules solaires avec des contacts face avant ont pu être déposés par SP-LIP de la couche de contact ohmique jusqu'au contact épais. Ceci représente le résultat le plus capital dans une optique de réduction des coûts de fabrication des cellules solaires multi-jonctions.

Titre français

Photo-placage autoalimenté pour la métallisation des cellules solaires triple-jonctions III-V/Ge

Résumé français

Nous présentons une nouvelle méthode pour déposer les contacts émetteurs en face avant des cellules solaires multi-jonctions, par self-powered light-induced plating (SP-LIP). Ce dépôt électrochimique est basé sur l'utilisation du courant photo-induit de la cellule solaire, pour apporter le courant nécessaire pour initier et entretenir la réaction de dépôt

électrochimique. Le tout sans utiliser une autre source de courant ou de tension comme dans les procédés d'électroplacage. La caractérisation électrique a été réalisée par mesure de courant et tension à plusieurs intensités lumineuses, qui a permis de déposer des fortes épaisseurs de différents métaux (Ag, Ni et Au) sur les cellules solaires avec un contrôle significatif sur l'épaisseur déposée. La possibilité d'utiliser le SP-LIP pour déposer la couche de contact ohmique directement sur la couche de contact de la cellule a été démontrée. Une cellule solaire triple-jonctions avec les contacts face avant ohmique et épais déposés uniquement par SP-LIP est reporté dans cet article.

4.2 Self-Powered Light-Induced Plating for III-V/Ge Triple-Junction Solar Cells Metallization

4.2.1 Abstract

We present a new process to deposit thick front emitter contact on multi junction solar cells using a self-powered light-induced plating (SP-LIP). This electrochemical deposition method is based on the use of the light-induced polarization of the cell to drive the plating current instead of the use of an external power supply as for standard electroplating. The electrical characterization of the process is performed by current and potentials measurements at various light intensities, and enables the deposition of thick layers of various metals (Ag, Ni and Au) on triple junction solar cells with a precise control of the metal thickness. The potential of SP-LIP for the deposition of an ohmic contact layer directly on the solar cell front side without any seed layer is also demonstrated. A triple-junctions solar cell fabricated with both ohmic and thick front contact deposited only by an electrochemical method is reported.

4.2.2 Introduction

Metal deposition for the front emitter contact of III-V/Ge triple-junctions solar cells is a critical step in solar cell fabrication for concentrated photovoltaics (CPV) application. Indeed, to operate under high concentration, the front contact metallization needs to be thick, usually around $5\text{ }\mu\text{m}$ [5, 8] in order to collect high current densities solar concentrations of few hundred suns. In addition, to have the lowest series resistance in the solar cell, this deposited metal needs to have a good quality that ensures a very low resistivity. Finally, the ohmic contact layer deposited before the thick emitter contact must provide a very low specific contact resistance. Hence the process to deposit the front emitter contact is very complex and expensive. It is therefore important to develop a deposition process

which is fast and easy to implement in industry, and that provides low series resistance as well as low contact resistance. Nowadays, evaporation [9] and electroplating [8] are the most common methods to deposit the front emitter contact. Electroplating is more cost-effective than evaporation, however it requires connecting both the front side and an anode to a power supply. In usual process, the deposition of a seed layer by e-beam evaporation on the full wafer is first required. Then a photolithographic step defines the footprint of the grid pattern where the thick metal is deposited by electroplating. After deposition, a final etching step removes the residual seed layer from the non-patterned surface.

Light-induced plating (LIP) is a deposition process similar to electroplating, in which the power supply is the solar cell itself under illumination [15]. Most of the time, the LIP process is used with an external power supply such as a voltage source (figure 4.1). In fact, LIP is an electroplating method using a light source to assist the deposition process that avoids the need for an electrical contact between the seed layer and the power supply. This process has already been studied for the silicon solar cells fabrication [25, 20, 1, 19, 18] and has been demonstrated at the industrial scale for silver plating [29]. Moreover, compared to classical deposition processes used for silicon solar cells, light-induced plated cells have a better fill factor [27] and reduced series resistance losses, proving the high quality of the deposited material. Yet, most of the LIP processes reported on silicon solar cells use a setup with an external power supply connected between the rear side of the cell and the anode [25, 19, 18, 16].

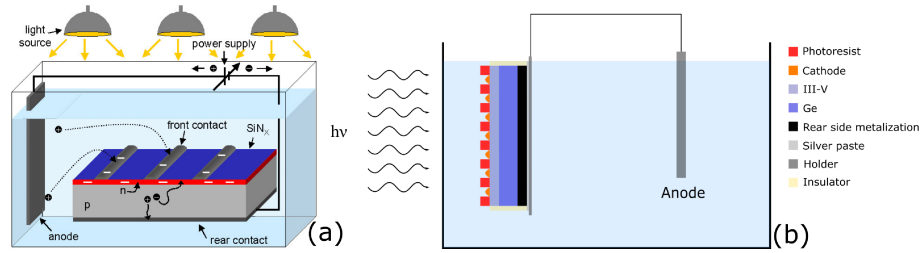


Figure 4.1 (a) Setup for LIP deposition used by Mette et al. [1]. (b) Setup for self-powered LIP (SP-LIP) deposition, anode is generally Ag, Ni or Pt electrodes depending on the deposited metal.

In this study we propose a new process for the deposition of thick emitter contact of CPV solar cell. This process called self-powered light-induced plating (SP-LIP) is similar to a LIP deposition method but without using any external power supply (figure 4.1(b)). In fact, in this kind of setup, the illuminated solar cell is the only power supply in the system. SP-LIP is a simple process that could be attractive to reduce the fabrication cost of thick front contact of CPV solar cells. Indeed, SP-LIP is similar to electroplating and only needs to connect the rear side of the cell to the anode. Moreover, as the solar cell is only

connected on the rear side, there is no need for a seed layer on the front side of the cell. So, using SP-LIP we could deposit the front contact using electrochemical methods only and avoid evaporation and etching steps, resulting in a large gain of time.

In this article, we present electrochemical characterizations of the solar cell during SP-LIP experiments. Thanks to those, we manage to have an accurate control on the deposited thickness. Then, we present a novel method to deposit ohmic contact and thick front contact layer on triple-junction solar cells by SP-LIP. We demonstrate then the first functional solar cell with front contact metals fully deposited by SP-LIP and we characterize its performance under 1 sun and concentrated light illumination.

4.2.3 Self powered LIP characterization

All the characterization experiments presented in the following section were performed using the silver-plating solution. Those experiments are aimed to calibrate and control the deposition process.

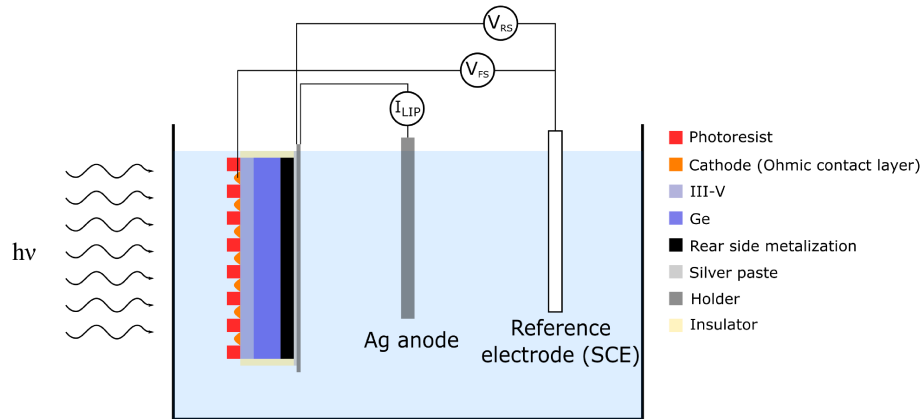


Figure 4.2 Electrochemical characterization setup used with the silver solution. I_{LIP} is the current measured between the rear side of the cell and the Ag anode. V_{FS} is the potential of the front side and V_{RS} is the potential of the rear side. The solar cell voltage is defined as $V_{RS}-V_{FS}$.

The solar cell used is a standard InGaP/InGaAs/Ge triple junction solar cell grown by MOCVD on a Ge substrate. Solar cell dimensions was $7.648 \times 6.648 \text{ mm}^2$ with a front emitter contact pattern with 56 fingers with a pitch of $120 \text{ }\mu\text{m}$. GaAs contact layer of the solar cell was etched using a $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ solution in a self-aligned process. The back-side base contact was metallized with evaporated Ni/Au. This contact was bonded with silver paste to a conductive holder to ensure mechanical and electrical contact between the holder and the measurement instruments. The edges of the cell were protected using an insulator resist to avoid metal deposition during the SP-LIP on solar cells side.

A 500 W halogen lamp was used to illuminate the cell. The lamp emits a broad range of wavelengths between 300 and 2500 nm, which generates current in all three junctions of the cell. It was illuminated through a Thin Layer Chromatography (TLC) tank of 0.88 L with flat glass sides containing the plating solution. The plating and electrochemical characterizations were performed at room temperature.

For Ag SP-LIP development and electrochemical characterization, we used samples with a thin (150 nm) Ni/Ge/Ni/Au seed layer patterned by lift-off with 8 μm -wide fingers. A second lithography step is performed in a thick photoresist (NR4-8000P) with 5 μm wide trenches aligned on the 8 μm wide fingers defined in the seed layer. Technisol Ag 2460 RTU silver plating solution was used for this study.

Characterization experiments were carried out using the setup shown in figure 4.2, the different voltages and currents were measured with high precision multimeters. A silver anode and a saturated calomel electrode (SCE) were used as counter electrode and reference electrode, respectively, while the solar cell front side acted as the working electrode. Illumination intensity was calibrated using a similar solar cell with the same grid pattern on the front side as the plated cell but with a thick evaporated Au front electrode. Solar cell short-circuit current is measured at different illumination intensities of the lamp. This current is then compared to the short circuit current measured with a 1 sun solar simulator to evaluate the equivalent light intensity in suns. Note that the spectrum of the halogen lamp differs from the solar spectrum, so that the real illumination is not precisely identical to sunlight illumination. As the cell has a photoresist coating on the front side and sometimes the GaAs contact layer, the current generated by the plated cell compared to the cell active area is always less than for the reference cell. Before each SP-LIP experiment, light intensity was calibrated using this method. The good reproducibility of our results confirms the validation of this calibration method. Note that the light spot was adjusted to 4 cm^2 in order to prevent heating up the plating solution during the process. Only 1 $^{\circ}\text{C}$ temperature increase was observed after 15 minutes at lamp full power.

First, the silver-plating solution was characterized using cyclic voltammetry to know the voltage range where silver is deposited. As shown in figure 4.3(a), the reduction of the silver (i.e. metal deposition) occurs when the current is negative. Therefore, the silver deposition occurs in a voltage range between 0 mV and - 800 mV with respect to the NHE (Normal Hydrogen Electrode). We also measured the potential between the cathode (the front side grid of our cell) and a SCE (Saturated Calomel Electrode) reference electrode at different illuminations using the setup shown in figure 4.2. Using this setup, we were also able to measure different electrical parameters during the SP-LIP process. The first parameter that needed to be identified was the range of light intensity that polarizes the solar cell

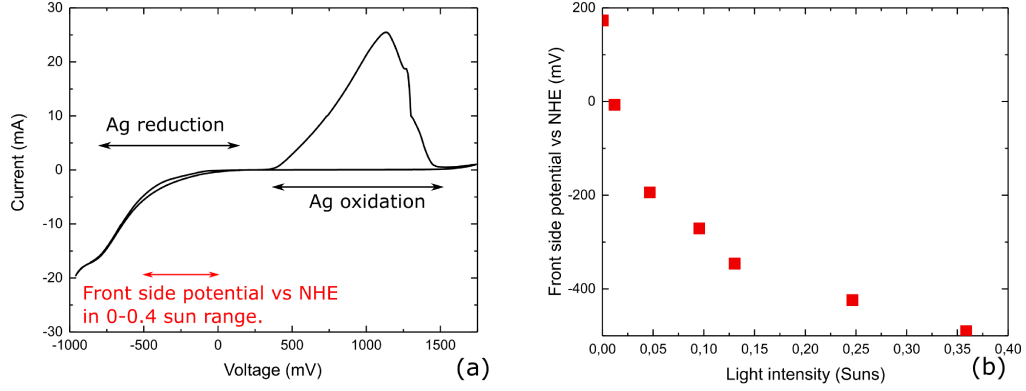


Figure 4.3 (a) Cyclic voltammetry measurement for a non-cyanide silver solution using a SCE reference electrode. (b) Front side potential measured versus the silver anode at different light intensities between 0 and 0.4 sun.

at an operation point that corresponds to an electrodeposition regime. The results shown in figure 4.3(b) indicate that the potential of the front side of the cell is between 0 and -450 mV at an illumination of 0 to 0.38 sun. This shows that silver deposition occurs in an illumination range of 0 to 0.38 sun (at least). This range was used during our experiments to insure operation in Ag deposition regime.

The SP-LIP current density plotted against light intensity is shown in figure 4.4, where, the LIP current density is calculated considering the LIP current and the exposed metallic surface where the silver is deposited. For our triple junction solar cells, the SP-LIP current density as a function of light intensity is linear in the measured range. It is worth mentioning that for silicon solar cells, SP-LIP current density saturates around The light intensity of 0.3 sun [20]. This difference is attributed to the V_{oc} difference between cells. Multijunction solar cells have a much higher V_{oc} (> 2 V at one sun) compared to silicon solar cells (< 750 mV at one sun) which allows higher current increase before the cell starts to limit the current.

In order to assess the impact of the solar cell voltage, we measured both front and rear sides' potentials as a function of light intensity to define the solar cell voltage at different intensities (figure 4.4(b)). The solar cell voltage as a function of light intensity has a logarithmic behavior, which has also been observed for silicon solar cells [1]. For our operating conditions, the multijunction solar cell voltage (corresponding to $V_{RS}-V_{FS}$) remains between 0.2 V and 1 V which is below the multijunction solar cell V_{oc} , while it would exceed a silicon solar cell V_{oc} (typically below 0.75 V at 1 sun). Therefore, the multijunction solar cell operates as a current source while a silicon solar cell would enter a voltage limited regime.

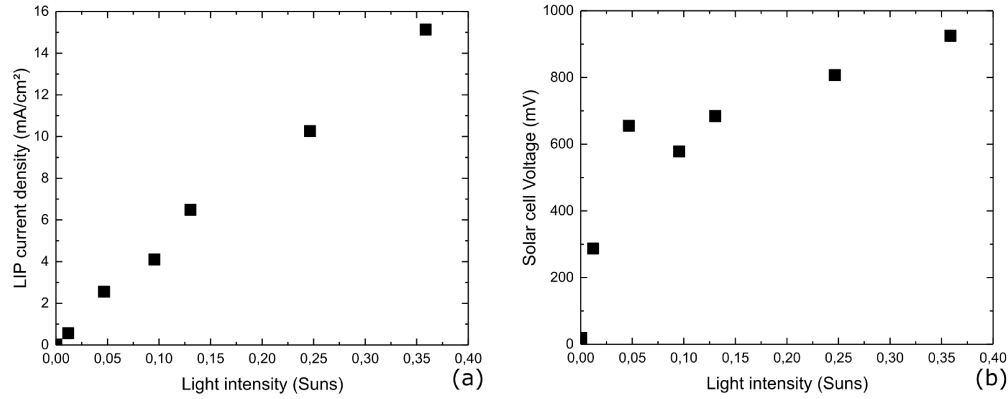


Figure 4.4 (a) LIP current density measurements plotted against light intensity using a III-V/Ge solar cell structure. (b) Solar cell voltage ($V_{RS}-V_{FS}$) measurements plotted against light intensity using a III-V/Ge solar cell structure.

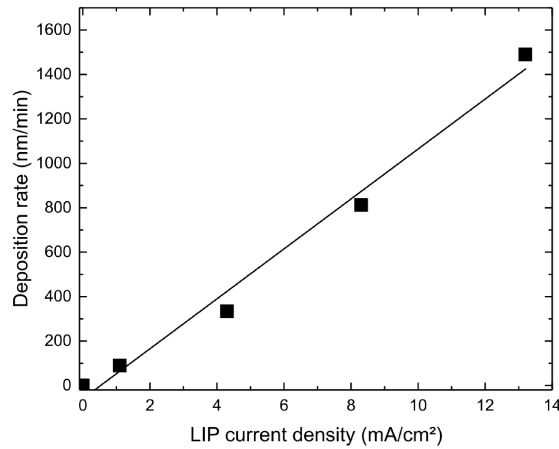


Figure 4.5 Deposition rate measured at different SP-LIP current densities. The linear fit has been realized using Origin.

The metal deposition rate plotted vs SP-LIP current density curve is visible on figure 4.5. As expected, the values follow a clear linear tendency. The deposition rate is also directly correlated to the silver morphology. Figure 4.6 shows the drastic difference between the morphology of metal plated at low deposition rate around 100 nm/min (figure 4.6(a)), compared to the one obtained at high deposition rate around 1500 nm/min (figure 4.6(b)). At high deposition rate, the metal looks very rough on the top of the sample. On the contrary, the morphology of the metal deposited at a low rate is smoother and has a better homogeneity. This creates a visual difference, the metal layer deposited at the lowest rate reflecting the light (mirror aspect) contrary to silver at higher deposition rate that diffuses the light. These observations confirm that a better silver morphology is obtained with low

deposition rate [19, 18]. A good morphology could lead to a better contact quality by decreasing the resistivity of the deposited silver layer [18].

In the following experiments we chose to deposit the silver at a current density around 4 mA/cm², because it gives fast deposition (300 nm/min) while providing a smooth surface (figure 4.11).

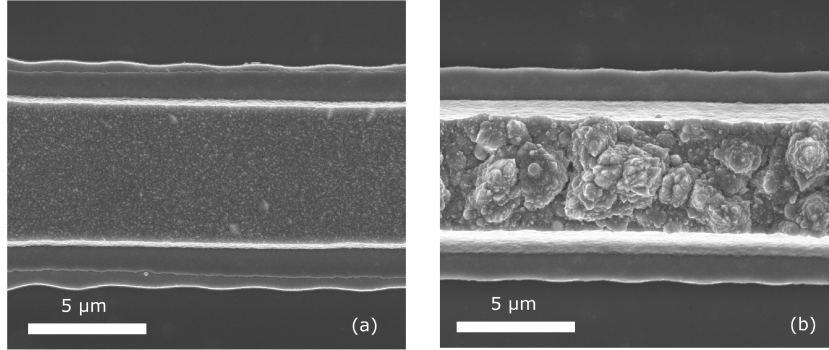


Figure 4.6 SEM top-view pictures of deposited silver layers at (a) 100 nm/min and at (b) 1500 nm/min.

The linear variation of the deposition rate with current density allows us to know the evolution of the metal thickness at any time during the SP-LIP. It confirms that we can add a significant control on the deposited metal thickness just by in-situ measuring the SP-LIP current. Current measurement is easy to implement in a SP-LIP setup. It only needs an electrical contact between the rear side of the cell and the metallic anode. Besides, LIP current measurement can detect most of the common issues that could happen during the plating process. For instance, a quick decrease down to zero (or close) of the LIP current at the beginning of the deposition generally means that there is metal deposition on the edge of the cell, resulting in shunting the solar cell.

Using SP-LIP, we were able to deposit 5.5 μm thick layer of silver in 16 minutes with the SP-LIP current of 322 μA at 0.077 sun, corresponding to a SP-LIP current density of 3.73 mA/cm². At this current density, the deposition rate is approximately 340 nm/min. This rate can be augmented by increasing the light intensity. As we can see in figure 4.4, the current density could be increased up to 15 mA/cm² (corresponding to a current of 1.2 mA) to have higher deposition rates. Nevertheless, at higher current densities, morphology will be rougher and the metal may be more resistive. Figure 4.7(a) shows a cross-section SEM picture of 5,5 μm thick Ag front contact deposited by SP-LIP on an evaporated seed layer. Fig 4.7(b) is the top view of the same sample. The silver layers deposited by SP-LIP has a good surface morphology with smooth sidewalls, comparable to layers obtained by electroplating [19].

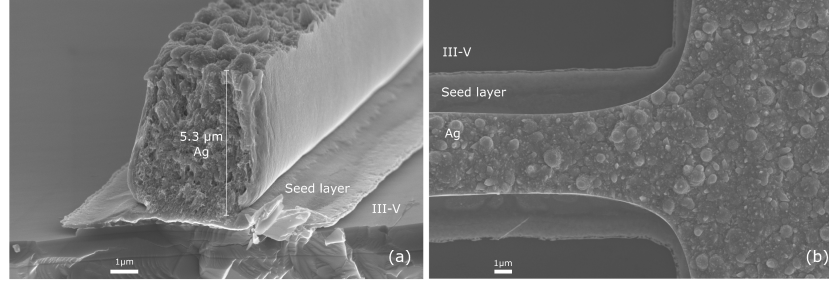


Figure 4.7 (a) Cross-section SEM picture of a thick Ag front contact deposited by SP-LIP (4 mA/cm^2) on an evaporated seed layer. (b) Top view of the same sample, at the junction between a gridline and the busbar.

Considering the high reproducibility of the results using this setup, we could even use a wireless setup (figure 4.8) to deposit metals on the solar cell by SP-LIP. In fact, with a significant control on the light intensity, there is no need of wire between the backside of the cell and the anode. Light intensity can monitor the deposition because it is directly related to the deposition rate of the metal. Therefore, the holder could play the role of the anode as shown in figure 4.8. The base contact in the backside of the solar cell is simply connected to this holder using conductive paste and the plating deposition is started by illumination using a controlled light beam, after immersion in the electroplating solution. This wireless process simplifies drastically the metal deposition step and consequently the full fabrication cycle of triple-junction solar cells.

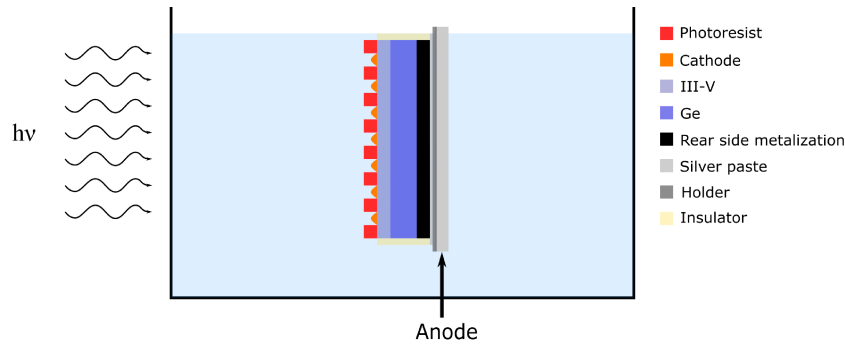


Figure 4.8 Wireless SP-LIP setup with the anode deposited on the solar cell holder to avoid any wires.

4.2.4 Seedless SP-LIP for solar cells fabrication

The process proposed in the first part enables the deposition of thick metal by SP-LIP. Nonetheless, the ohmic alloy (Ni/Ge/Au) remains needed as a seed layer for the plating process. We investigated the possibility to use SP-LIP of metal structure on multijunction solar cell to provide Ohmic contact by direct plating on highly doped n-GaAs.

Seed layer plating experiments were performed by depositing the metal directly on the

GaAs contact layer of the solar cell, inside a $5\ \mu\text{m}$ -wide pattern molded in a photoresist which defines the footprint of the solar cell front electrode. We deposited first Ni using all-chloride nickel-plating solution with a nickel anode. Then Au was plated using 24 ct gold plating solution from Caswell Canada at $60\ ^\circ\text{C}$ with a platinum anode, and finally Ag using the SP-LIP described above. For those experiments, the contact layer etching was performed after the full SP-LIP process. A simplified setup without the SCE (reference electrode) was used, and only the LIP current was measured during the SP-LIP.

Contact resistance was measured using transmission line measurements (TLM) with linear TLM patterns defined with the same method as the cell's front electrode. The TLM are $300\ \mu\text{m}$ long lines with a spacing of $5\ \mu\text{m}$, $10\ \mu\text{m}$, $15\ \mu\text{m}$, $20\ \mu\text{m}$, $25\ \mu\text{m}$ and $30\ \mu\text{m}$ between each line.

Ni was deposited at an illumination of 0,7 sun, a SP-LIP current of $41\ \mu\text{A}$ was measured and the deposition rate was $7.5\ \text{nm}/\text{min}$. $450\ \text{nm}$ of Ni was deposited in one hour. The adhesion of the Ni layer was evaluated before annealing by a peel off tests with Kapton tape, showing a good adhesion of the Ni layer directly plated on the highly doped GaAs contact layer.

Nickel deposition rate is extremely low since the electrochemical solution absorption is high in the visible spectrum [30]. Moreover, the presence of the highly doped GaAs cap layer on the whole solar cell also absorbs light which reduces its photogenerated current, and thus the SP-LIP current. However, this is not an issue for our process since we only need to deposit around $50\ \text{nm}$ to make an ohmic contact. If needed, the deposition rate could be increased by using a higher light intensity.

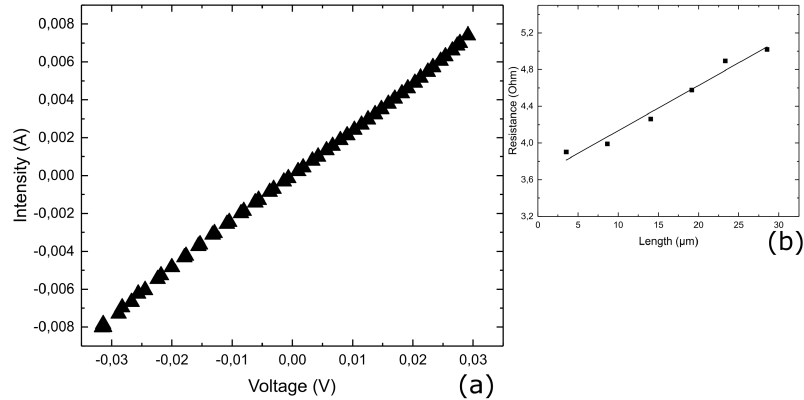


Figure 4.9 (a) I-V curve measured between two TLM pattern separated by $5\ \mu\text{m}$ (b) The resistance plotted against the length between two metallic patterns after a $430\ ^\circ\text{C}$ annealing. TLM measurements were made in a $50\ \text{nm}$ -thick nickel layer.

In order to confirm that the direct SP-LIP deposition of nickel could ensure a metal/semiconductor ohmic contact, we formed transmission line measurements (TLM) patterns with 50 nm of nickel deposited by SP-LIP on the GaAs cap layer. The samples were annealed at 430 °C for 30 s after plating. For all measurements, an ohmic contact was observed (figure 4.9(a)). The measurements show an average specific contact resistivity of $2.68 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ after annealing. This contact resistance value is acceptable for low and medium concentrations, but relatively high for high concentration CPV applications [31]. However, contact resistance could be improved by optimizing the process or even trying other metals and other alloy structures for the ohmic contact layer. A triple junction solar cell was fabricated using a 450 nm of Ni thick metal deposited using SP-LIP as emitter contact and was characterized under 1 sun illumination after nickel deposition and contact layer etching. As shown in figure 4.10, a typical J-V solar cell characteristic (green curve) with a good fill-factor ($\text{FF} = 87\%$) is demonstrated. The measured V_{oc} of 2.33 V is slightly lower than for reference cells (2.4 V), where the emitter contact was deposited using e-beam evaporation of Ni/Ge/Au/Ni/Au (orange curve).

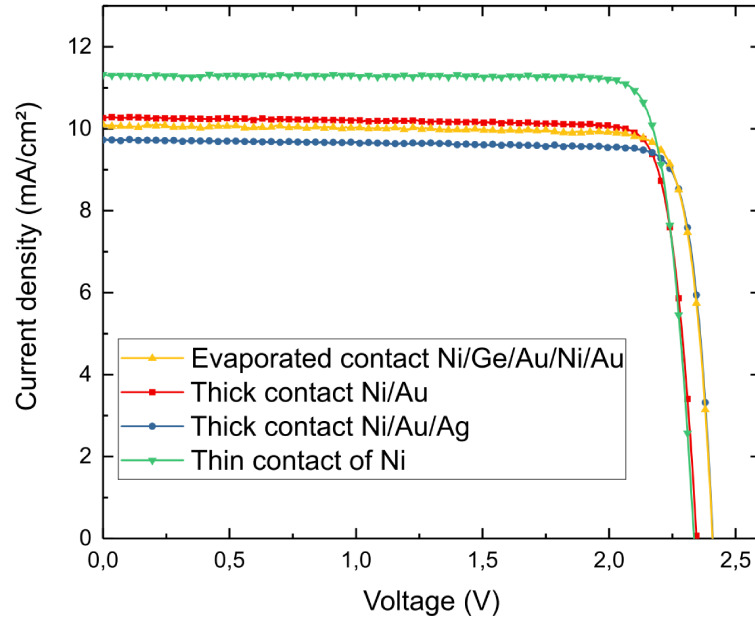


Figure 4.10 J-V measurements under 1 sun illumination of solar cells with different emitter contacts deposited only by SP-LIP. The measurement on a solar cell with evaporated contact is set as a reference. The results presented were measured on solar cells without ARC.

To leverage the ability of SP-LIP nickel to form an ohmic contact with the low resistivity of other metals, we combined the seedless nickel SP-LIP process with a thick metal deposition

by SP-LIP. We observed that the adhesion of plated Ag on nickel was bad. Therefore, we considered either a Ni/Au thick metal deposition or a Ni/Au/Ag thick metal deposition where the thin intermediate layer of gold enables the adhesion of the silver layer. Ni/Au thick metal contact was deposited in two steps. First, around 60 nm of nickel was deposited at a LIP current of 50 μA for 6 min at a plating rate of approximately 9 nm/min. Secondly, around 2 μm of gold was deposited at a LIP current of 125 μA for 15 min at a plating rate around 133 nm/min. Unfortunately, the chemical composition of the photoresist was not compatible with the gold plating solution, resulting in a slight degradation of it during plating. Nonetheless, we managed to fabricate a solar cell with 2 μm thick gold front contact. Figure 4.11 shows top view pictures of the Ni/Au (4.11(b)) compared to the Ni (4.11(a)) layer. Figure 4.11(b) shows that the gold morphology is good. We can distinguish on the sides of the gridline that a thin layer of metal has also been deposited on GaAs at the edges, due to the degradation of the photoresist in the gold plating solution. Figure 4.10 shows the J-V characteristics of the solar cell with Ni/Au contact deposited by SP-LIP without any seed layer (red curve). J-V measurement of the cell in figure 4.10 shows good performances with a V_{oc} of 2.35 V and a FF of 86.7 %. A good FF generally indicates a small series resistance, which suggests a good contact quality. FF of the Ni/Au SP-LIP plated cell is close and even greater than for the reference cell (86.4 %), which is a sign of a good quality of the contact deposited by SP-LIP.

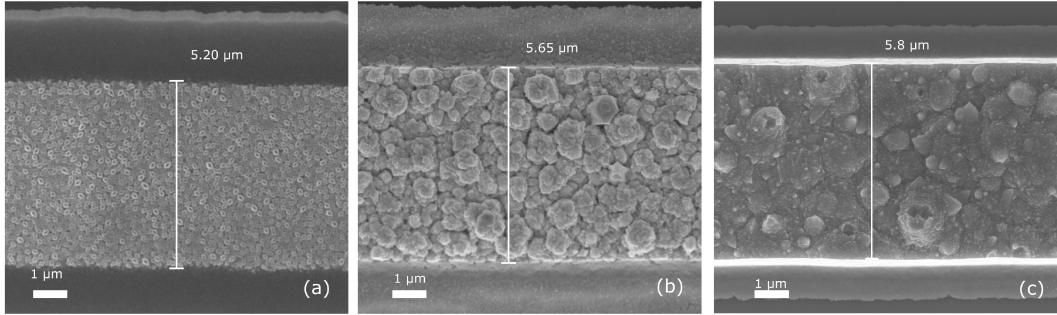


Figure 4.11 (a) Top view SEM picture of a Ni plated line. (b) Top view SEM picture of a Ni/Au plated line. (c) Top view SEM picture of a Ni/Au/Ag plated line.

Ni/Au/Ag thick contact was deposited in three steps. To limit the issues of photoresist deterioration in the gold solution, we decided to limit the Au layer thickness to 50 nm. Around 60 nm of nickel was deposited using similar process as for Ni/Au deposition. Then, around 50 nm of gold was deposited at a LIP current of 125 μA for 20 s. Finally, 5 μm of silver was deposited at an average SP-LIP current of 360 μA for 15 min with a plating rate around 334 nm/min. No silver peeling off was observed during and after the deposition confirming that adding a thin layer of gold between nickel and silver is sufficient to

enable the adhesion. SEM top-view picture (figure 4.11(c)) shows a silver shape similar to the one deposited on an evaporated seed layer. To etch the GaAs contact layer, the silver was protected using photoresist, as the H_2O_2 in the etchant solution reacts with silver. J-V curve under 1 sun illumination measurements (blue curve of fig 4.10) shows great performance for this cell with a V_{oc} of 2.41 V, J_{sc} of 9.71 mA/cm² and a FF of 87.4 %. V_{oc} and FF are identical to the ones of the reference cell proving that we are able to fabricate high performance cells with a seedless SP-LIP process. Note that no annealing was performed on these cells after metallization. As CPV solar cells are used under high light intensities, we have characterized the cell fabricated using SP-LIP thick Ni/Au/Ag emitter and annealed at 300 °C, under concentrated lights from 0 to 500 suns. As shown in figure 4.12, the efficiency and the Fill factor are decreasing faster for SP-LIP than for an evaporated cell. The maximum efficiency has been calculated around 77 suns before annealing and 100 suns after an annealing at 300 °C. These values are low for CPV solar cells most probably due to the high contact resistance between the GaAs and the nickel layer. Optimizing the contact resistance could be achieved by a better understanding of the nickel deposition process on the doped GaAs. We also believe that using other materials such as palladium or germanium could reduce the contact resistance.

Despite a high contact resistance, the seedless SP-LIP process could become an interesting alternative to standard deposition methods (electroplating, evaporation). This process avoids vacuum-based technologies and uses lower cost processes compatible with manufacturing. Moreover, SP-LIP allows the deposition of metal without any seed layer on the front side, which is huge advantage compared to electroplating. Thanks to this method, front contact was plated in less than 22 min, with only 1 level of photolithography. Deposition time could even be reduced with process optimization. This process could therefore be a promising solution at the industrial scale to reduce fabrication costs and accelerate the whole fabrication cycle.

4.2.5 Conclusion

In conclusion, we have developed a SP-LIP process for metal deposition without external power supply for triple junction solar cells. In this simple process, the anode only needs to be connected to the rear side of a solar cell. Then, this cell under proper illumination creates the required current to drive the metal plating. In addition, we demonstrated a method to control accurately the thickness deposited during SP-LIP process by monitoring in-situ the SP-LIP current. This is achieved by a current measurement during the process with a good reproducibility on the deposited thickness. We have also demonstrated a way to deposit all the thick front contact of a solar cell by only electroplating steps. The ohmic

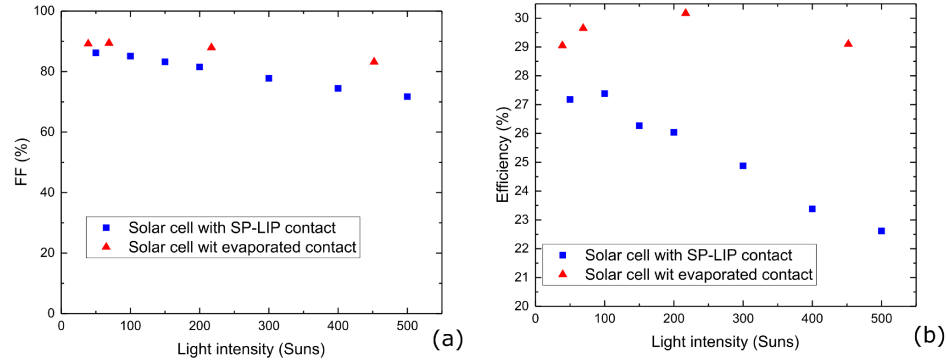


Figure 4.12 Performances of the Ni/Au/Ag 5 μm thick solar cell under concentrated light compared to an evaporated cell. (a) Fill factor (FF) as a function of light intensity. (b) Efficiency as a function of the light intensity.

contact layer was deposited directly onto the GaAs cap layer by SP-LIP and the thick silver contact was deposited on this using the same method. Considering this, SP-LIP could simplify the whole fabrication process of a triple-junction solar cell by removing a vacuum based deposition step. Thus, SP-LIP could have a huge interest in decreasing the costs of the metallization process for the CPV solar cells and reducing production times. Further development is needed on decreasing the contact resistance because it is slightly high compared to standard CPV solar cells. Nonetheless, this study demonstrates the feasibility and the potential of the SP-LIP technique for high volume manufacturing of high efficiency solar cells.

4.2.6 Acknowledgements

LN2 is a joint International Research Laboratory (Unité Mixte Internationale UMI 3463) funded and co-operated in Canada by Université de Sherbrooke (UdeS) and in France by CNRS as well as Université de Lyon (UdL, especially including ECL, INSA Lyon, CPE) and Université Grenoble Alpes (UGA). It is also associated to the French national nanofabrication network RENATECH and is supported by the Fonds de Recherche du Québec Nature et Technologie (FRQNT). The authors acknowledge NSERC and CNRS for financial support. This project was supported by ANR (ANR-17-ERC2-0035-01), STACE and by the Mitacs acceleration grant IT10319.

CHAPITRE 5

Conclusion

En conclusion, durant cette maîtrise la possibilité d'utiliser le LIP pour la fabrication de cellule solaire CPV a été étudiée. Cette technique aurait le potentiel de réduire le coût de fabrication des contacts émetteurs de la cellule tout en ayant une implémentation simple dans une ligne de production industrielle. Néanmoins, jusqu'à maintenant, peu de travaux avaient été réalisés sur la faisabilité de cette technique de dépôt sur des cellules solaires triple-jonctions destinées à une application CPV. À travers l'étude menée, il a été possible de confirmer que le LIP était viable pour la fabrication des contacts émetteurs épais nécessaire pour ce type de cellules.

Pour une meilleure compréhension et l'optimisation du procédé de LIP, une caractérisation électrochimique a été mise en place. Celle-ci a permis d'ajouter du contrôle au procédé initial en réalisant une mesure in situ du courant entre la face arrière de la cellule et l'anode. Cette mesure apporte un contrôle sur l'épaisseur de métal déposée et permet ainsi de réaliser des dépôts reproductibles. De plus, la bonne morphologie et la vitesse de dépôt rapide permettent d'en faire une technique compétitive.

La technique a permis de découvrir une nouvelle méthode de dépôt du contact ohmique sur cellule solaire. La fabrication a ainsi pu être modifiée en réalisant tous les dépôts du contact émetteurs par LIP. Ceci justifie l'intérêt de cette méthode en supprimant toutes les étapes de PVD pour les dépôts métalliques en face avant, qui sont coûteux avec un temps de process important. Par conséquent le LIP possède un réel potentiel dans l'optique de réduire les coûts de fabrication des cellules solaires CPV.

Il reste tout de même des optimisations nécessaires notamment pour la résistance de contact qui reste trop élevée pour des applications sous haute concentration. Néanmoins la preuve de concept qui résulte de ces recherches permet d'élargir les possibilités pour le dépôt des contacts émetteurs.

LISTE DES RÉFÉRENCES

- [1] A. Mette, C. Schetter, D. Wissen, S. Lust, S. W. Glunz, and G. Willeke. Increasing the efficiency of screen-printed silicon solar cells by light-induced silver plating. *Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on*, 1 :1056–1059, 2006.
- [2] Barry P. Rand, Jan Genoe, Paul Heremans, and Jef Poortmans. Solar Cells Utilizing Small Molecular Weight Organic Semiconductors. *Prog. Photovolt : Res. Appl.*, 15(February 2013) :659–676, 2015.
- [3] A. Turala, A. Jaouad, É. Paradis, R. Homier, M. Volatier, C. E. Valdivia, D. Masson, S. Fafard, S. G. Wallace, R. Arès, and V. Aimez. Fabrication of advanced front thick metal grid for CPV solar cells by electroplating, light-induced plating and evaporation, May 2012.
- [4] Sami Franssila. *Introduction to microfabrication*. Wiley, Chichester, West Sussex, 2nd ed edition, 2010. OCLC : 772698654.
- [5] Kensuke Nishioka, Tatsuya Takamoto, Takaaki Agui, Minoru Kaneiwa, Yukiharu Uraoka, and Takashi Fuyuki. Evaluation of InGaP/InGaAs/Ge triple-junction solar cell and optimization of solar cell’s structure focusing on series resistance for high-efficiency concentrator photovoltaic systems. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(9) :1308–1321, May 2006.
- [6] Olivier Richard, Abdelatif Jaouad, Boussairi Bouzazi, Richard Arès, Simon Fafard, and Vincent Aimez. Simulation of a through cell via contacts architecture for HCPV multi-junction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 144(Supplement C) :173–180, January 2016.
- [7] AESA Cortaillod. Conductivity/Resistivity, 2016.
- [8] Marc Steiner, Simon P. Philipps, Martin Hermle, Andreas W. Bett, and Frank Dimroth. Front contact grid optimization of III-V solar cells with SPICE network simulation. *Measurement*, 100 :1, 2009.
- [9] Carlos Algora and Ignacio Rey-Stolle. *Handbook on Concentrator Photovoltaic Technology*. John Wiley & Sons, March 2016. Google-Books-ID : vUHfCwAAQBAJ.
- [10] P. Albert, M. Darnon, A. Jaouad, C. Laucher, C.E. Valdivia, M. Volatier, Y. Deshayes, K. Hinzer, L. Béchou, and V. Aimez. Submillimeter multijunction solar cells designed for very high concentration photovoltaics, November 2017.
- [11] Maximiliano Luis Munford. *Electrodeposition*. 2006.
- [12] Milan Paunovic and Mordechai Schlesinger. *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. John Wiley & Sons, August 2006. Google-Books-ID : M7kRmtPcWTYC.
- [13] Cynthia G. Zoski. *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier, December 2006. Google-Books-ID : XWU_gNZ3yxwC.
- [14] Mike McChesney. Electroplating and Deposited Metallic coatings. In *Electronic Materials and Processes Handbook*, volume Third edition. Charles A. Harper, 2004.

-
- [15] Lawrence F. Durkee. Method of plating by means of light, March 1979. U.S. Classification 205/86, 136/256, 204/DIG.3, 205/91, 257/E21.174; International Classification C25D5/00, H01L31/18, H01L21/288, H01L31/0224, C25D5/02; Cooperative Classification Y02P70/521, Y10S204/03, C25D7/126, C25D5/006, Y02E10/547, H01L31/022425, H01L31/1804, C25D5/02, H01L21/288; European Classification H01L21/288, C25D5/00, H01L31/0224B2, C25D5/02, H01L31/18C.
- [16] Alison Lennon, Yu Yao, and Stuart Wenham. Evolution of metal plating for silicon solar cell metallisation. (May 2012) :1454–1468, 2013.
- [17] Paul Rappaport. The photovoltaic effect and its utilization. *Solar Energy*, 3(4) :8–18, December 1959.
- [18] V. Radtke, J. Bartsch, S. Greil, C. Schetter, R. Bergander, and S. W. Glunz. Understanding the electrochemical mechanisms of light induced plating by means of voltammetric techniques.pdf. *23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 2008.
- [19] J. Bartsch, V. Radtke, C. Schetter, and S. W. Glunz. Electrochemical methods to analyse the light-induced plating process. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(4) :757–765, 2010.
- [20] Angsar Mette. *New concept for front side metallization of industrial silicon solar cells*. PhD thesis, Fraunhofer-Institut, Freiburg in Breisgau, 2007.
- [21] Peter T. Kissinger and William R. Heineman. Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9) :702, September 1983.
- [22] I. Krastev, A. Zielonka, S. Nakabayashi, and K. Inokuma. A cyclic voltammetric study of ferrocyanide-thiocyanate silver electrodeposition electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31(9) :1041–1047, September 2001.
- [23] Daniel C. Harris. *Quantitative chemical analysis*. New York : W.H. Freeman, c2007., 2007.
- [24] R. Worthington. Datasheet Technisol AG 2460tds, 2011.
- [25] M. Hörteis, J. Bartsch, S. Binder, A. Filipovic, J. Merkel, V. Radtke, and S. W. Glunz. Electrical properties of fine line printed and light-induced plated contacts on silicon solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 18(4) :240–248, June 2010.
- [26] Santanu Maity, Sanjeev Kumar Metya, Chandan Tilak Bhunia, Pinaki Chakraborty, and Partha Pratim Sahu. Improvement of front side contact and quantum efficiency of c-Si solar cell through light induced plating. *Optical and Quantum Electronics*, 47(10) :3391–3404, October 2015.
- [27] Zhao Xing, Rui Jia, Wuchang Ding, Yanlong Meng, Zhi Jin, and Xinyu Liu. Improving poor fill factors for solar cells via light-induced plating. *Journal of Semiconductors*, 33(9) :094008, September 2012.
- [28] Jin Hyung Lee, Young Hyun Lee, Jun Yong Ahn, and Ji-Weon Jeong. Analysis of series resistance of crystalline silicon solar cell with two-layer front metallization based on light-induced plating. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(1) :22–25, January 2011.
-

-
- [29] G. Allardyce, J. Cahalen, J. Rasch, and et al. The commercial application of light induced electroplating for improving the efficiency of crystalline silicon solar cells. In *The compiled state-of-the-art of PV solar technology and deployment. 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, EU PVSEC 2007. Proceedings of the international conference. CD-ROM*, pages 1578–1580, 2007.
- [30] Xiaobin Luo, Junjie Li, Xu Chen, Muhammad Sajjad, Taoling He, Xuan Li, Lijuan Wu, Yongjun Liu, Li Sun, Yang Ren, Xiaowei Zhou, and Zhu Liu. Self-powered light-induced plating of metals on crystalline silicon solar cells. *Solar Energy*, 173 :277–282, October 2018.
- [31] A.G Baca, F Ren, J.C Zolper, R.D Briggs, and S.J Pearton. A survey of ohmic contacts to III-V compound semiconductors. *Thin Solid Films*, 308-309 :599–606, October 1997.
-

